

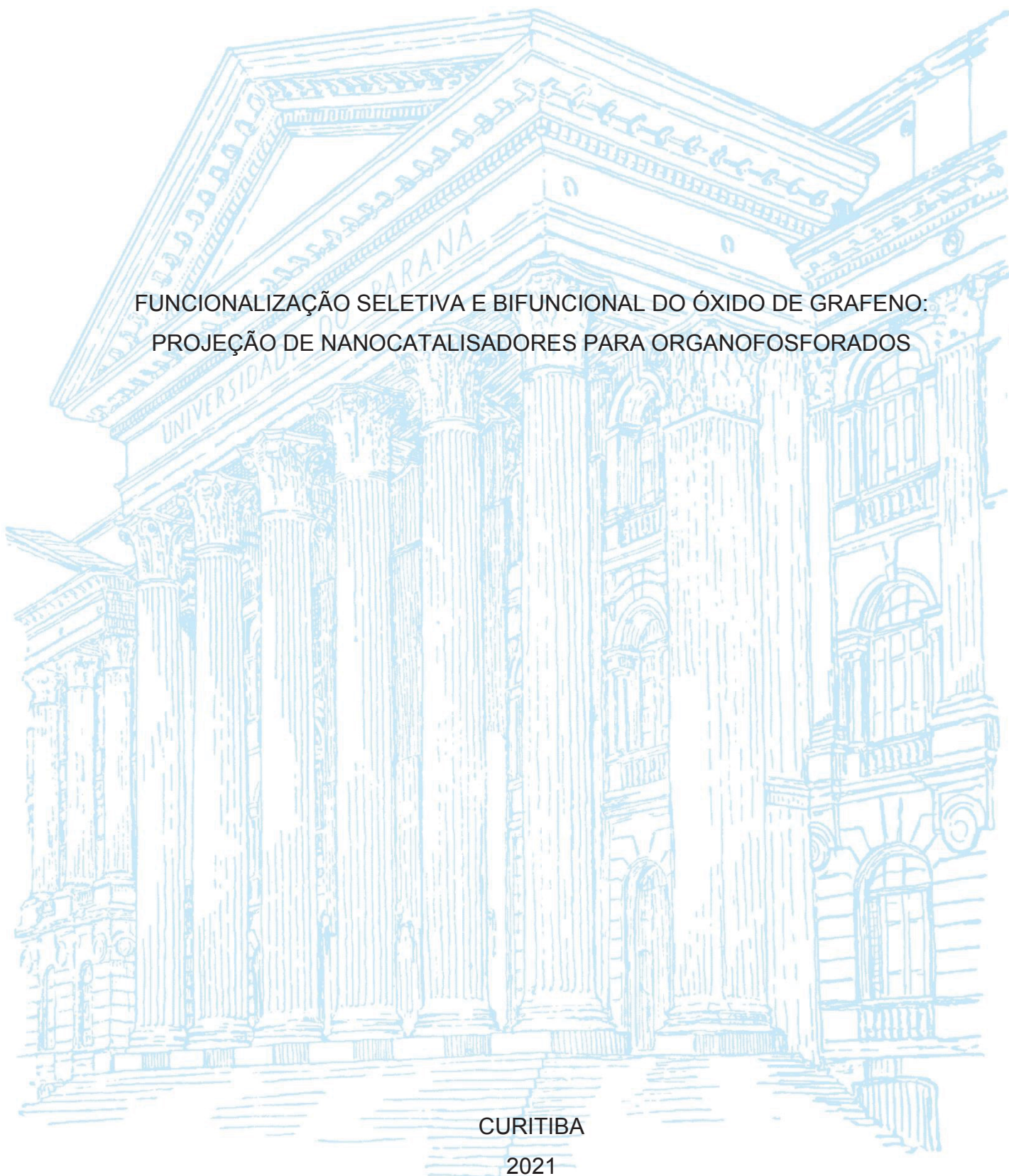
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

YANE HONORATO SANTOS

FUNCIONALIZAÇÃO SELETIVA E BIFUNCIONAL DO ÓXIDO DE GRAFENO:  
PROJEÇÃO DE NANOCATALISADORES PARA ORGANOFOSFORADOS

CURITIBA

2021



YANE HONORATO SANTOS

FUNCIONALIZAÇÃO SELETIVA E BIFUNCIONAL DO ÓXIDO DE GRAFENO:  
PROJEÇÃO DE NANOCATALISADORES PARA ORGANOFOSFORADOS

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elisa S. Orth

Coorientador: Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S237f

Santos, Yane Honorato

Funcionalização seletiva e bifuncional do óxido de grafeno: projeção de nanocatalisadores para organofosforados [recurso eletrônico] / Yane Honorato Santos. – Curitiba, 2021.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

Orientador: Elisa Souza Orth – Coorientador: Aldo José Gorgatti Zarbin

1. Materiais nanoestruturados. 2. Análise enzimática. 3. Carbono. 4. Compostos organofosforados. I. Universidade Federal do Paraná. II. Orth, Elisa Souza. III. Zarbin, Aldo José Gorgatti. IV. Título.

CDD: 620.11

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

## ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DOUTORADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM QUÍMICA

No dia seis de maio de dois mil e vinte e um às 13:30 horas, na sala Virtual, Google Meeting, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de tese da doutoranda **YANE HONORATO SANTOS**, intitulada: **FUNCIONALIZAÇÃO SELETIVA E BIFUNCIONAL DO ÓXIDO DE GRAFENO: PROJEÇÃO DE NANOCATALISADORES PARA ORGANOFOSFORADOS**, sob orientação da Profa. Dra. ELISA SOUZA ORTH. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: ELISA SOUZA ORTH (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ), MARIA LUIZA ROCCO DUARTE PEREIRA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO), CLASCIDIA APARECIDA FURTADO (CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela aprovação. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de doutor está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, ELISA SOUZA ORTH, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 06 de Maio de 2021.



ELISA SOUZA ORTH  
Presidente da Banca Examinadora



IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)



MARIA LUIZA ROCCO DUARTE PEREIRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)



CLASCIDIA APARECIDA FURTADO  
Avaliador Externo (CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA  
TECNOLOGIA NUCLEAR)

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **YANE HONORATO SANTOS** intitulada: **FUNCIONALIZAÇÃO SELETIVA E BIFUNCIONAL DO ÓXIDO DE GRAFENO: PROJEÇÃO DE NANOCATALISADORES PARA ORGANOFOSFORADOS**, sob orientação da Profa. Dra. ELISA SOUZA ORTH, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 06 de Maio de 2021.



ELISA SOUZA ORTH  
Presidente da Banca Examinadora



IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ)



MARIA LUIZA ROCCO DUARTE PEREIRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)



CLASCIDIA APARECIDA FURTADO  
Avaliador Externo (CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA  
TECNOLOGIA NUCLEAR)

*Dedico esse trabalho aos meus pais,  
Josanete e Ednaldo, meu irmão  
e minha tia Josivânia.*



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, a minha família por todo amor, suporte, carinho e paciência ao longo desses anos de pós-graduação. Principalmente, por entender minhas ausências e por me incentivar durante todas as etapas dessa caminhada. A minha tia Josivânia, por sempre ter sido como uma segunda mãe para mim e sempre me apoiado. Sem dúvidas a confiança de vocês em minhas escolhas foi muito importante.

Um agradecimento especial a minha orientadora Elisa S. Orth pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, por sempre ser tão prestativa quando preciso e compreensiva. Com certeza sempre será uma grande inspiração para mim. Ao meu coorientador Aldo J. G. Zarbin por também ter a oportunidade em trabalhar em seu grupo de pesquisa, por permitir o uso de seu laboratório assim como equipamentos. Obrigada pelas discussões e contribuições no trabalho.

Aos professores Dra. Marcela Mohallem Oliveira, Dr. Marcio Peres e Dr. Thiago Cervantes pela contribuição na banca de exame de qualificação.

As professoras membros da banca de defesa Profa. Dra. Clascidia Aparecida Furtado, Profa. Dra. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira, Profa. Dra. Marcela Mohallem Oliveira e Profa. Dra. Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata por terem aceitado avaliar esse trabalho.

Aos meus amigos de grupo de pesquisa GCC, que foram e são tão importantes nessa caminhada. Com certeza sem vocês o doutorado seria muito mais difícil, vocês fazem o dia a dia bem mais leve (mesmo a distância). Obrigada pelos momentos de descontração, discussão de dados e por serem tão parceiros como colegas de laboratório (Alex, André, José, Patrícia, Renata, Thayna, Valmir e Will). Nós somos um grupo demais! Em especial, ao Valmir e a Renata, sou grata por ter vocês como cúmplices e por estarmos sempre juntos, seja nos momentos de alegria ou de desespero (risos), obrigada por sermos um super tripé. A Patrícia que sem dúvidas é uma das grandes amigas que vou levar de Curitiba e que tive a oportunidade de me aproximar devido ao grupo. Will e Thayna, pelos momentos de boas risadas. Agradeço também aos ex-GCCs, Naiane, Renan e Leandro, que foram importantes na fase de adaptação no grupo. A Naiane por ter sido muito importante também em minha vida pessoal.

Ao grupo de pesquisa GQM pelo convívio no laboratório e por sempre serem muito prestativos. Ao Cristian por ser um amigo tão querido e por todas as discussões

de análise térmica. A Carolzinha, a quem tenho um enorme carinho. Também aos que passaram pelo grupo, Dani e Hélio, sou grata a vocês por estarem próximos numa fase do doutorado que eu tanto precisava. Aos demais, João, Jéssica, Nipo, Karol, Ariane e aos que não citei, obrigada.

Ao grupo de pesquisa GPMIn, ao qual o convívio diário é muito importante. Meu muito obrigada especial às meninas que faziam parte da formação anterior do grupo, Ana Luiza, Ana Letícia, Ana Carol, Sheila, Mari, Luzia, Thaís e todas as demais. Vocês foram essenciais para no início do doutorado. E, claro, à todas as meninas da nova formação, Morgana, Tati, Maíra, Jaque, Sabrina e demais, que fazem parte da rotina diária do laboratório e fazem tudo ser mais leve, obrigada pelas risadas, conversas e bares.

Aos meus amigos do departamento de Química da UFPR que também foram importantes para minha adaptação em um novo local de trabalho. Obrigada pelas conversas de corredor, aos churrascos, bares. Aos meus amigos do corredor da orgânica que sempre estão dispostos a um cafezinho e um papo. Em especial, Vanessa e Cristhian, que agora nessa reta final foram essenciais para dividir esse momento de tanta incerteza. A Magali, que mesmo estando distante, sempre se mostra tão presente. E aos demais, João Pedro, Leociley, Maria, Lilian e aos que eu não citei.

Ao José Severiano por ter sido um grande suporte nesse ciclo de doutorado e por sempre está comigo em todos os momentos, sejam eles de altos ou baixos.

Aos meus amigos do departamento de Química da UFS, que acompanharam e acompanham minha caminhada de perto desde o início. Em especial Tassya que foi uma grande incentivadora na minha escolha e vinda para o doutorado em Curitiba.

Ao Departamento de Química da UFPR, professores e funcionários, por toda contribuição na minha formação profissional.

A Universidade Federal do Rio de Janeiro e a Profa. Dra. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira pelas análises de XPS.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de doutorado. A UFPR, CAPES, CNPq, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono (INCT-Nanocarbono), Fundação Araucária, L'Oréal-UNESCO-ABC, ePHOSAGRO/UNESCO/IUPAC pelo auxílio financeiro.

A todos, que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho pudesse ser realizado.



Sua missão não é o seu propósito.  
(Soul – Pixar)

## RESUMO

A demanda pelo desenvolvimento de nanomateriais que podem ser modificados estrategicamente para atingir novas funções e aplicações vem crescendo exponencialmente. Os nanomateriais à base de óxido de grafeno (**GO**) se destacam, pois podem ser funcionalizados de forma direcionada com grupos potencialmente catalíticos. Assim, esses nanomateriais podem ser aplicados como nanocatalisadores em reações de neutralização de organofosforados. A metodologia utilizada nesse trabalho consiste em duas abordagens: monofuncionalização e bifuncionalização, visando imitar sítios ativos enzimáticos. Além disto, foi explorada funcionalização em diferentes grupos oxigenados do **GO**: ácidos carboxílicos e epóxidos, ambos por interações covalentes. Foram usados para funcionalização os grupos cisteamina e imidazol, para obter materiais monofuncionalizados e, também, combinando as funcionalidades e obter materiais bifuncionalizados. Com isto, foram obtidos 19 nanomateriais, em que 6 destes foram considerados promissores para aplicação em catálise. As reações com ácidos carboxílicos foram realizadas utilizando reagentes de ativação da carbonila em meio aquoso. Para a funcionalização dos grupos epóxidos, foi utilizada a rota em meio básico, visando a abertura dos anéis epóxi e formando aminas secundárias. A funcionalização nos epóxidos com os grupos propostos e todas as bifuncionalizações são inéditas e ainda não reportadas na literatura. As caracterizações foram de extrema importância para determinação do sucesso das reações e o grau de funcionalização. Pela caracterização por análise termogravimétrica foi verificado o grau de funcionalização assim como a diminuição dos grupos oxigenados do **GO**. Na espectroscopia FT-IR foi confirmada a funcionalizações por meio de bandas referentes às ligações químicas formadas após a funcionalização, como ligações amídicas. Na espectroscopia fotoeletrônica de raio X confirma-se a mono e bifuncionalização referentes à cisteamina e ao imidazol *via* ácidos carboxílicos, além de definir quais grupos oxigenados diminuiram após a funcionalização. Estudos catalíticos com análogos de organofosforados tóxicos, neste caso o dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP), indicam que o uso dos nanomateriais para neutralização do DEDNPP alcançou valores expressivos de constante catalítica ( $1,75 \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ), confirmando o potencial dos nanomateriais como catalisadores. Além disto, verificou-se que os grupos oxigenados em que os funcionalizantes são ancorados são importantes para entender o efeito de incremento catalítico, indicando possíveis efeitos de interações entre os grupos oxigenados e os grupos funcionalizantes de acordo com o grupo a ser funcionalizado. Isto porque os nanomateriais funcionalizados pelos grupos epóxidos apresentaram o melhor desempenho catalítico dentre todos os nanomateriais. Isto indica a importância de explorar a funcionalização direcionada nos grupos oxigenados do **GO**. Portanto, o presente estudo relata sínteses inovadoras para funcionalização do **GO**, possibilitando a ancoragem de grupos químicos em diferentes grupos oxigenados (ácidos e epóxidos) da superfície do **GO**, além de dois grupos combinados, alterando diferentes grupos/funções. Além disto, o trabalho mostra que todas essas variáveis são de extrema importância para explorar diferentes desempenhos catalíticos, apresentando aplicações promissoras para destruição de pesticidas, uma problemática iminente no país e no mundo.

Palavras-chave: Funcionalização covalente. Mimetização enzimática. Nanomateriais de carbono. Detoxificação. Organofosfatos.

## ABSTRACT

The demand for developing nanomaterials that can be strategically modified to new functions and applications has been growing exponentially. Graphene oxide (**GO**) based nanomaterials stands out, which can be functionalized by a targeted route with catalytic groups. Thus, these nanomaterials can be applied as nanocatalysts for organophosphate neutralization. The methodology used in this work consists of two approaches: monofunctionalization and bifunctionalization, mimicking enzymatic active sites. In addition, functionalization in different oxygenated groups of the **GO** was explored: carboxylic acids and epoxides, both by covalent interactions. The cysteamine and imidazole groups were used for functionalization, to obtain monofunctionalized and bifunctionalized materials. Thereby, 19 nanomaterials were obtained and 6 of these were considered promising for application in catalysis. The reactions with carboxylic acids were done using carbonyl activation reagents. For the functionalization of the epoxide groups, a route under basic conditions was used, aiming for the epoxy rings opening and formation of secondary amines. Characterizations were extremely important to determine the degree of functionalization and the success of the reactions. For the characterization by thermogravimetric analysis, the degree of functionalization was verified, with the decrease in the oxygenated groups of the **GO**. By FT-IR spectroscopy, functionalization was confirmed by bands referent to the chemical bonds formed after functionalization, such as amidic bonds. By X-ray photoelectronic spectroscopy, mono and bifunctionalization referent to cysteamine and imidazole via carboxylic acids was confirmed, in addition, to defining which oxygenated groups decreased after functionalization. Catalytic studies with toxic organophosphate analogues, in this case diethyl 2,4-dinitrophenyl phosphate (DEDNPP), indicate that the use of nanomaterials to neutralize DEDNPP reached expressive values of catalytic constant ( $1.75 \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ), confirming the potential of the nanomaterials as catalysts. In addition, it was found that the oxygenated group by which the functionalization was carried out is important to understand the effect of catalytic increase, indicating possible effects of interactions between the oxygenated groups and the functionalizing groups according to the group to be functionalized. Therefore, nanomaterials functionalized by the epoxide groups had the best catalytic performance among all nanomaterials. This indicates the importance of exploring targeted functionalization in the oxygenated groups of the **GO**. Therefore, the present study reports innovative syntheses for the functionalization of GO, allowing the anchoring of chemical groups in different oxygenated groups (acids and epoxides) on the GO surface, in addition to two combined groups, changing different groups/functions. In addition, the work shows that all these variables are extremely important to explore different catalytic performances, presenting promising applications for the destruction of pesticides, an imminent problem in the country and in the world.

Keywords: Covalent functionalization. Enzymatic mimicry. Carbon nanomaterials. Detoxification. Organophosphates.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DOS DIFERENTES ALÓTROPOS DO CARBONO. (A) GRAFITE; (B) DIAMANTE; (C) FULERENO; (D) NTC DE PAREDE SIMPLES; (E) NTC DE PAREDES MÚLTIPLAS; (F) GRAFENO. ....	23
FIGURA 2 – MECANISMO PROPOSTO DE CONVERSÃO DE BENZENO EM GRAFENO. ....	24
FIGURA 3 – ESQUEMA DE SÍNTESE DO <b>GO</b> VIA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA. .....	25
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO GERAL DA REAÇÃO DE HUMMERS MODIFICADO E SEUS RESPECTIVOS SUBPRODUTOS. ....	29
FIGURA 5 – POSSÍVEIS MECANISMOS DA ETAPA DE OXIDAÇÃO PELO MÉTODO DE HUMMERS. ....	30
FIGURA 6 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS MÉTODOS DE HUMMERS MODIFICADOS COM ESPÉCIES DIRECIONADAS DE GRUPOS OXIGENADOS DE ACORDO COM CADA MÉTODO. ....	31
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DOS MODELOS ESTRUTURAIS DO <b>GO</b> . (A) HOFMANN (B) RUESS (C) SCHOLZ-BOEHM (D) NAKAJIMA- MATSUO (E) LERF-KLINOWSKI (F) DÉKÁNY.....	32
FIGURA 8 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DETALHADO DA ESTRUTURA DO <b>GO</b> BASEADO EM DIFERENTES MODELOS. ....	34
FIGURA 9 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA FUNCIONALIZAÇÃO DE HIDROXILA DE <b>GO</b> COM GRUPO ORTOACETATO DE TRIETILA. ....	40
FIGURA 10 – MECANISMO DE REAÇÃO EM ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE <b>GO</b> UTILIZANDO REAGENTES DE ATIVAÇÃO DA CARBONILA PARA ATAQUE DE NUCLEÓFILO.....	41
FIGURA 11 – ESQUEMA DE ABERTURA DE ANEL EPÓXIDOS (A) DIRETAMENTE NO ANEL, (B) NO CARBONO ADJACENTE E (C) MECANISMO DE ABERTURA DE ANÉIS EPÓXIDOS DO <b>GO</b> . ....	42
FIGURA 12 – ESQUEMA DAS REAÇÕES DE BIFUNCIONALIZAÇÃO: (A) EPÓXI + HIDROXILA, (B) HIDROXILA + CETONA, (C) EPÓXI + ÁC. CARBOXÍLICO E (D) EPÓXI + HIDROXILA. ....	44
FIGURA 13 – ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO DOS ÉSTERES FOSFÓRICOS. ....	46

FIGURA 14 – ESTRUTURAS QUÍMICAS DE ALGUNS ORGANOFOSFORADOS TÓXICOS.....	47
FIGURA 15 – MECANISMO DE REAÇÃO ENTRE IMIDAZOL E UM ORGANOFOSFORADO. ....	49
FIGURA 16 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DE NANOCATALISADORES DE (A) GO FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS TIÓIS APLICADOS EM UMA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO (B) GO FUNCIONALIZADO COM GRUPOS TIÓIS EM FILME FINOS E (C) NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM API COM PROPRIEDADES MAGNÉTICAS. ....	51
FIGURA 17 – INCREMENTOS CATALÍTICOS PARA DIFERENTES NANOMATERIAIS EM REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO COM ORGANOFOSFORADO. ....	52
FIGURA 18 – PROPOSTA DA SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS .....	54
FIGURA 19 – ESTRUTURA DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS.....	57
FIGURA 20 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS VIA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. ....	58
FIGURA 21 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS VIA GRUPOS EPÓXIDOS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	61
FIGURA 22 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS NANOMATERIAIS OBTIDOS VIA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COM AS RESPECTIVAS ETAPAS DE CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA.....	65
FIGURA 23 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS NANOMATERIAIS OBTIDOS VIA EPÓXIDOS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COM AS RESPECTIVAS ETAPAS DE CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA. ....	66
FIGURA 24 – ESPECTROS FTIR OBTIDO POR ATR EM (A) DE TODO ESPECTRO E (B) ENTRE 2000 E 700 $\text{CM}^{-1}$ DO <b>GO</b> , <b>GOSH1</b> , <b>GOIMZ1</b> , <b>GOSHIMZ1</b> e <b>GOSHIMZ2</b> .....	69
FIGURA 25 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA REALIZADA SOB ATMOSFERA OXIDANTE DOS NANOMATERIAIS EM (A) <b>GO</b> , <b>GOSH1</b> E <b>GOIMZ1</b> E (B) <b>GO</b> , <b>GOSHIMZ1</b> E <b>GOSHIMZ2</b> .....	71

FIGURA 26 – ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVO DOS NANOMATERIAIS. LASER DE EXCITAÇÃO: 632,8 NM. ....	73
FIGURA 27 – ESPECTROS DE BAIXA RESOLUÇÃO DE XPS DOS NANOMATERIAIS. ....	75
FIGURA 28 – ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA REGIÃO DO C 1s, O 1s e S 2p DO <b>GO</b> . ....	77
FIGURA 29 – ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA REGIÃO DO C 1s, O 1s, N 1s e S 2p DE <b>GOSH1</b> . ....	79
FIGURA 30 – ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA REGIÃO DO C 1s, O 1s e N 1s DE <b>GOIMZ1</b> . ....	81
FIGURA 31 – ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA REGIÃO DO C 1s, O 1s, N 1s e S 2p DE <b>GOSHIMZ1</b> . ....	83
FIGURA 32 – ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA REGIÃO DO C 1s, O 1s, N 1s e S 2p DE <b>GOSHIMZ2</b> . ....	86
FIGURA 33 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA REALIZADA SOB ATMOSFERA OXIDANTE DOS NANOMATERIAIS DOS NANOMATERIAIS EM (A) FUNCIONALIZADOS COM 4,4 MMOL DE CA: <b>GO</b> , <b>GOSH2</b> , <b>GOSH3</b> , <b>GOSH4</b> E <b>GOSH5</b> , E EM (B) FUNCIONALIZADOS COM 2,2 MMOL DE CA: <b>GO</b> , <b>GOSH6</b> , <b>GOSH7</b> , <b>GOSH8</b> , <b>GOSH9</b> E <b>GOSH10</b> . ....	89
FIGURA 34 – ANÁLISE TÉRMICA DOS NANOMATERIAIS DO <b>GO</b> , <b>GOIMZ2</b> , <b>GOIMZ3</b> E <b>GOIMZ4</b> . ....	93
FIGURA 35 – ANÁLISE TÉRMICA DOS NANOMATERIAIS EM (A) <b>GO</b> E <b>GOSH2</b> , E (B) <b>GO</b> E <b>GOSHIMZ3</b> . ....	94
FIGURA 36 – ESPECTROS FTIR OBTIDOS COM PASTILHAS DE KBR DOS NANOMATERIAIS <b>GOSH2</b> E <b>GOSHIMZ3</b> FUNCIONALIZADOS VIA EPÓXIDOS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. ....	96
FIGURA 37 – REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP. ....	97
FIGURA 38 – REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP UTILIZANDO OS NANOMATERIAIS A) ANTES E B) DEPOIS DA REAÇÃO (COMPORTAMENTO SIMILAR PARA TODOS OS NANOMATERIAIS). ....	98
FIGURA 39 – ESPECTROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP ( $6 \times 10^{-5}$ MOL.L <sup>-1</sup> ) COM O NANOMATERIAL <b>GOSH1</b> EM	



pH 8,5 RELACIONANDO ABSORBÂNCIA VS COMPRIMENTO DE ONDA (COMPORTAMENTO ANÁLOGO PARA TODOS).....	99
FIGURA 40 – PERFIS CINÉTICOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP RELACIONANDO ABSORBÂNCIA (EM 400 NM) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA NANOCATALISADORES OBTIDOS VIA FUNCIONALIZAÇÃO NOS ÁCIDOS CARBÓXILICOS E VIA GRUPOS EPÓXIDOS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. ....	100
FIGURA 41 – INCREMENTOS CATALÍTICOS PARA REAÇÃO COM DEDNPP COM NANOMATERIAIS. ....	103
FIGURA 42 – RELAÇÃO DA PERDA DE MASSA DE FUNCIONALIZAÇÃO COM A CONSTANTE DE VELOCIDADE DE CADA NANOMATERIAL SINTETIZADO ATÉ O MOMENTO. ....	105
FIGURA 43 – MECANISMO PROPOSTO PARA REAÇÃO DOS NANOCATALISADORES VIA EPÓXIDOS COM DEDNPP. ....	106
FIGURA 44 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DE POSSÍVEIS CATALISADORES BÁSICOS. ....	107
FIGURA 45 – MECANISMO PROPOSTO PARA REAÇÃO DOS NANOCATALISADORES BIFUNCIONALIZADOS VIA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COM DEDNPP. ....	108

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PRINCIPAIS MÉTODOS DE ESFOLIAÇÃO OXIDATIVA DE GRAFITE PARA <b>GO</b> .....	28
TABELA 2 – EXEMPLOS DE FUNCIONALIZAÇÕES NÃO-COVALENTES PARA <b>GO</b> . ....	37
TABELA 3 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS SÍNTESES DO <b>GOSH</b> VIA EPÓXIDOS. ....	59
TABELA 4 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS SÍNTESES DO <b>GOIMZ</b> VIA EPÓXIDOS. ....	60
TABELA 5 – VALORES EM PERCENTUAIS DE PERDA DE MASSA COM SUAS RESPECTIVAS TEMPERATURAS PARA TODOS OS NANOMATERIAIS. ....	72
TABELA 6 – VALORES DAS RAZÕES $I_D/I_G$ PARA O <b>GO</b> , <b>GOSH1</b> , <b>GOIMZ1</b> , <b>GOSHIMZ1</b> E <b>GOSHIMZ2</b> . ....	74
TABELA 7 - QUANTIDADE PERCENTUAL DOS ELEMENTOS DE XPS PARA TODOS OS NANOMATERIAIS.....	76
TABELA 8 – ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA C 1s, O 1s E S 2p DO NANOMATERIAL <b>GO</b> COM SEUS RESPECTIVOS VALORES DE ENERGIA DE LIGAÇÃO E PORCENTAGEM ATÔMICA.....	78
TABELA 9 – ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA C 1s, O 1s, N 1s E S 2p DO NANOMATERIAL <b>GOSH1</b> COM SEUS RESPECTIVOS VALORES DE ENERGIA DE LIGAÇÃO E PORCENTAGEM ATÔMICA.....	80
TABELA 10 – ATRIBUIÇÃO NOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA C 1s, O 1s E N 1s DO NANOMATERIAL <b>GOIMZ1</b> COM SEUS RESPECTIVOS VALORES DE ENERGIA DE LIGAÇÃO E PORCENTAGEM ATÔMICA.....	82
TABELA 11 – ATRIBUIÇÃO NOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA C 1s, O 1s, N 1s E S 2p DO NANOMATERIAL <b>GOSHIMZ1</b> COM SEUS RESPECTIVOS VALORES DE ENERGIA DE LIGAÇÃO E PORCENTAGEM ATÔMICA.....	85

TABELA 12 – ATRIBUIÇÃO NOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA C 1s, O 1s, N 1s E S 2p DO NANOMATERIAL <b>GOSHIMZ2</b> COM SEUS RESPECTIVOS VALORES DE ENERGIA DE LIGAÇÃO E PORCENTAGEM ATÔMICA.....	87
TABELA 13 – VALORES TERMOGRAVIMÉTRICOS DE TEMPERATURA COM SUAS RESPECTIVAS PERDAS DE MASSA DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS COM 4,4 MMOL DE CA: <b>GO, GOSH2, GOSH3, GOSH4 E GOSH5</b> .....	91
TABELA 14 – VALORES TERMOGRAVIMÉTRICOS DE TEMPERATURA COM SUAS RESPECTIVAS PERDAS DE MASSA DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS COM 2,2 MMOL DE CA: <b>GO, GOSH6, GOSH7, GOSH8, GOSH9 E GOSH10</b> . ....	92
TABELA 15 – VALORES TERMOGRAVIMÉTRICOS DE TEMPERATURA COM SUAS RESPECTIVAS PERDAS DE MASSA DOS NANOMATERIAIS DE <b>GO, GOSH2 E GOSHIMZ3</b> . ....	95
TABELA 16 – DADOS CINÉTICOS DOS NANOCATALISADORES NA REAÇÃO COM DEDNPP.....	102

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

API	1-(3-aminopropil)imidazol
CA	Cisteamina
CVD	Deposição química de vapor
DCC	N,N-diciclohexilcarbodiimida
DEDNPP	Dietil 2,4-dinitrofenil fosfato
DMF	Dimetilformamida
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DNP	2,4-dinitrofenol
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDC	N-(3-dimetilamonipropil)-N'-etilcarbodiimida
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
GCC	Grupo de Catálise e Cinética
GO	Óxido de grafeno
GOIMZ1	Óxido de Grafeno funcionalizado com imidazol via ác. carboxílicos
GOIMZ2	Óxido de Grafeno funcionalizado com imidazol via epóxidos
GOSH1	Óxido de grafeno funcionalizado com cisteamina via ác. carboxílicos
GOSH2	Óxido de grafeno funcionalizado com cisteamina via epóxidos
GOSHIMZ1	Óxido de Grafeno funcionalizado com cisteamina e imidazol
GOSHIMZ2	Óxido de Grafeno funcionalizado com cisteamina e imidazol
GOSHIMZ3	Óxido de Grafeno funcionalizado com cisteamina e imidazol
GQM	Grupo de Química de Materiais
GrO	Óxido de grafite
$k_{obs}$	Constante de velocidade observada
NHS	N-hidroxisuccimida
OP	organofosforados
PNP	4-nitrofenol
rGO	óxido de grafeno reduzido
RPM	Rotação por minutos
$t_{1/2}$	Tempo de meia vida

TGA	Análise termogravimétrica
UV-vis	Espectroscopia no ultravioleta visível
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raio X

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
1.1 MATERIAIS CARBONÁCEOS .....	22
1.2 ÓXIDO DE GRAFENO: CARACTERÍSTICAS E OBTENÇÃO .....	24
1.3 FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO .....	36
1.4 ORGANOFOSFORADOS .....	45
1.5 NEUTRALIZAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS: UMA QUESTÃO DE SEGURANÇA QUÍMICA .....	48
1.6 JUSTIFICATIVA .....	53
1.7 OBJETIVOS .....	54
1.7.1 Objetivo geral .....	54
1.7.2 Objetivos específicos.....	55
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>56</b>
2.1 REAGENTES .....	56
2.2 PREPARAÇÃO DA DISPERSÃO DO <b>GO</b> .....	56
2.3 PREPARAÇÃO DOS NANOMATERIAIS DO <b>GO</b> FUNCIONALIZADOS .....	57
2.3.1 FUNCIONALIZAÇÃO VIA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS .....	58
2.3.2 FUNCIONALIZAÇÃO VIA EPÓXIDOS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS .....	59
2.4 ESTUDO CATALÍTICO COM ORGANOFOSFORADOS .....	61
2.5 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS .....	62
2.5.1 Análise termogravimétrica (TGA) .....	62
2.5.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	62
2.5.3 Espectroscopia Raman .....	62
2.5.4 Espectroscopia fotoelétrons de raio X (XPS) .....	63
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>63</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS VIA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS .....	67
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS VIA EPÓXIDOS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	88
3.3 APLICAÇÃO DOS NANOMATERIAIS EM CATÁLISE .....	97
<b>4 CONCLUSÃO .....</b>	<b>109</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>111</b>
<b>APÊNDICE 1 – TABELAS, FIGURAS E IMAGENS COMPLEMENTARES.....</b>	<b>120</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma área estratégica da ciência, tendo como marco inicial o ano de 1959, após ser citada pelo físico americano Richard Feynman, no qual começou-se o interesse pelo estudo de suas propriedades e desenvolvimento de dispositivos que explorassem suas características. Este interesse está associado à possibilidade de obtenção de dispositivos compactos e com alta capacidade de processamento em dimensões muito pequenas.<sup>1</sup>

Nesse contexto, destacam-se os nanomateriais, que consistem em materiais com dimensões em escala nanométrica e são capazes de unir diferentes propriedades e aplicabilidade em apenas um material.<sup>2</sup> Dentre os nanomateriais mais explorados até o momento, estão os nanomateriais de carbono, em que se destaca o grafeno e seus derivados, conhecidos pelas suas excelentes propriedades.<sup>3,4</sup> Contudo além de suas propriedades excepcionais, o grafeno pode ser modificado para que seu desempenho seja potencializado para a formação de novos materiais. Assim, estudos baseados em nanomateriais de grafeno obtidos a partir da funcionalização da sua estrutura são relatados.<sup>5,6</sup> Neste contexto, este trabalho destaca o uso de nanomateriais baseados em derivados de grafeno funcionalizados com grupos nucleofílicos para o uso como nanocatalisadores. A funcionalização foi realizada de forma covalente visando evitar a lixiviação dos grupos funcionalizados, garantindo sua estabilidade e fixação na superfície do nanomaterial.

Os nanocatalisadores obtidos têm como aplicação, neste trabalho, reações de degradação de organofosforados análogos de pesticidas, uma vez que o uso extensivo de pesticidas atualmente trás a demanda por controle e destruição de estoques desses compostos. Isto porque tratam-se de compostos tóxicos e perigosos para a saúde humana e para o meio ambiente devido à sua alta estabilidade química, o que faz esses compostos durarem milhares de anos na natureza. Portanto, a necessidade de desenvolver catalisadores capazes de mimetizar enzimas e de atuar nessas reações de forma rápida e eficaz é uma questão urgente, a qual necessita de estudos explorando o entendimento desses nanocatalisadores frente à degradação desses organofosforados.

## 1.1 MATERIAIS CARBONÁCEOS

Materiais carbonáceos são considerados materiais estratégicos para o desenvolvimento tecnológico. Isto se dá, em parte, devido à versatilidade do carbono em formar uma série de alótropos, tais como grafite, diamante, fulereno, nanotubo de carbono e grafeno (FIGURA 1). Isto atrai seu interesse para obtenção de diferentes dispositivos com aplicabilidade distintas.<sup>7</sup>

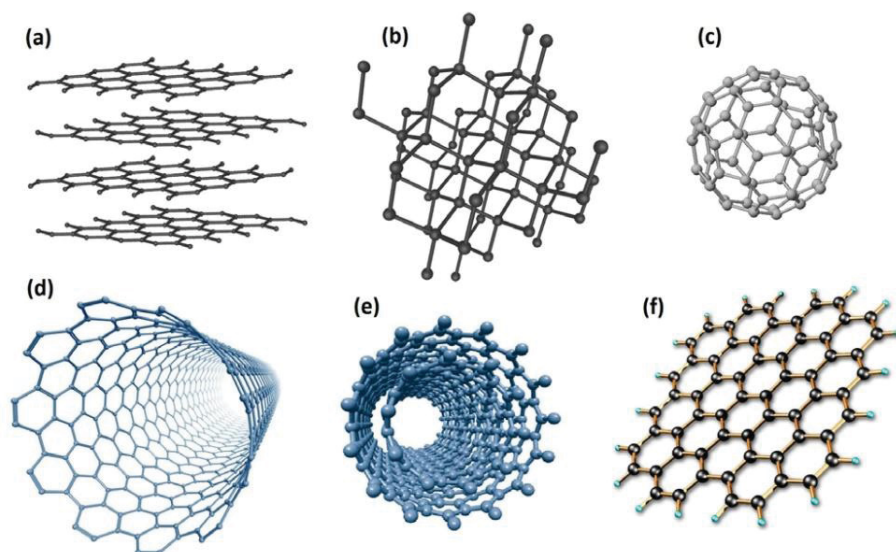
O diamante é um dos derivados de carbono mais conhecidos, formado por uma rede de átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ , ligados covalentemente a quatro outros átomos de carbono, formando uma geometria tetraédrica (FIGURA 1B). Isto possibilita uma alta resistência mecânica, sendo um dos materiais mais estáveis da natureza. Seu uso vai desde a comercialização associada ao seu alto valor agregado à aplicação em tecnologias microeletrônicas.<sup>7</sup>

Existem também os fulerenos, que são moléculas constituídas por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  em um arranjo de anel pentagonal e hexagonal (FIGURA 1C). A descoberta dos fulerenos gerou o prêmio Nobel de química de 1996 para os cientistas Robert F. Curl Jr, Harold W. Kroto e Richard E. Smalley.<sup>3</sup>

Outra forma bastante aplicada do carbono é o nanotubo de carbono (FIGURA 1D e E) baseada, majoritariamente, por ligação de carbono  $sp^2$ , conferindo uma elevada resistência. Sua conformação consiste de uma folha de grafeno enrolada em um tubo de parede única ou múltipla. Esse material possui um desempenho promissor para armazenamento de energia devido às suas excelentes propriedades de condutividade elétrica e flexibilidade.<sup>8</sup>

O grafite é sem dúvida a forma alótropa do carbono mais comum e facilmente comercializada. Possui uma estrutura lamelar, baseada em átomos de carbono covalentemente ligados com hibridização  $sp^2$ , formando folhas bidimensionais empilhadas, nas quais a força entre cada camada é relativamente fraca (FIGURA 1A). Esta atração fraca entre as camadas conferiu a exploração de outra forma alótropa de carbono, o grafeno, que por sua vez, trata-se de uma monocamada de átomos de carbono ligados hexagonalmente (FIGURA 1F).<sup>8</sup>

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DOS DIFERENTES ALÓTROPOS DO CARBONO. (A) GRAFITE; (B) DIAMANTE; (C) FULERENO; (D) NTC DE PAREDE SIMPLES; (E) NTC DE PAREDES MÚLTIPLAS; (F) GRAFENO.



FONTE: Zarbin (2013).

O grafeno é conhecido como uma folha de carbono com hibridização  $sp^2$ , os quais possuem ligações  $\pi$  deslocalizadas fora do plano. Essa conjugação  $\pi$  ao longo da folha do grafeno é responsável pelas excelentes propriedades deste material, como por exemplo, as propriedades térmicas, mecânicas e elétricas. Isto faz com que este material seja de extremo interesse para diversas aplicações, como em baterias, sensores e catalisadores.<sup>9,10</sup>

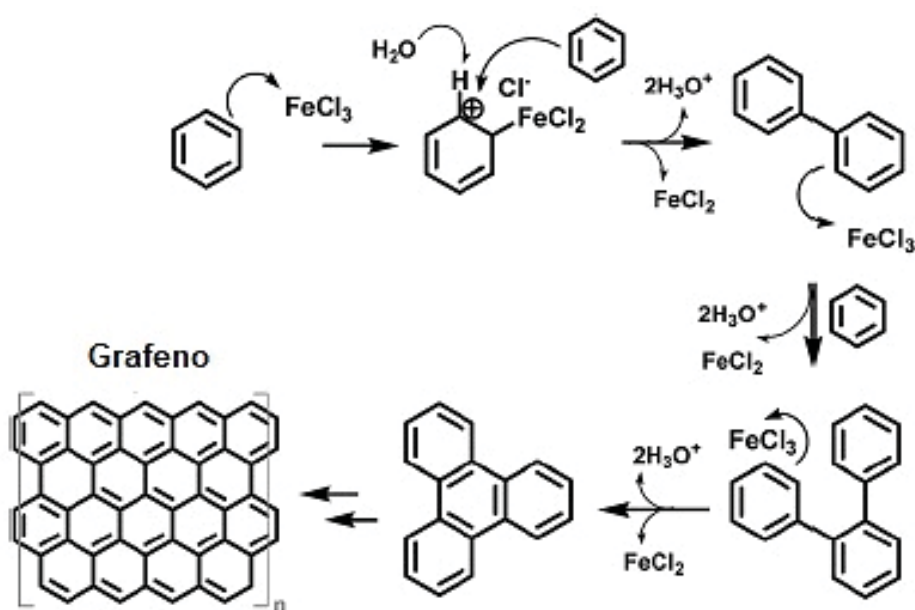
Desde a década de 1940, análises teóricas sugeriam que camadas isoladas de grafeno poderiam conferir excelentes propriedades eletrônicas, contudo apenas em 2004 essa teoria foi confirmada.<sup>11</sup> Nesse trabalho pioneiro de Novoselov e Geim, uma camada única de grafeno foi isolada a partir da esfoliação mecânica do grafite.<sup>12,13</sup> Desde então, o interesse pelo grafeno e materiais relacionados aumentou drasticamente, devido às suas características eletrônicas exclusivas do material, como alta mobilidade eletrônica.<sup>14</sup>

No estudo pioneiro foi possível obter filmes com tamanho de folha de até 10  $\mu m$  de alta qualidade, de forma a contemplar algumas demandas de fabricação de dispositivos eletroquímicos, como transistores de efeito de campo e sensores químicos.<sup>15</sup> No entanto, o baixo rendimento do método de esfoliação mecânica tornou-se um obstáculo para realizar aplicações que exigem uma produção em larga escala

de grafeno. Atualmente, diversos estudos foram desenvolvidos para obtenção de grafeno de forma a suprir este baixo rendimento, como crescimento epitaxial sobre SiC,<sup>16</sup> esfoliação em fase líquida de grafite,<sup>17</sup> deposição química<sup>18</sup> e síntese orgânica.<sup>19</sup>

Uma síntese química inédita para a obtenção do grafeno foi reportada recentemente. A rota baseia-se no uso de moléculas orgânicas como precursores, neste caso o benzeno, o qual é polimerizado e convertido em grafeno numa interface líquido/líquido (FIGURA 2). Esse método apresenta-se como uma alternativa de síntese bottom-up, além de ser realizado em condições de temperatura, pressão e atmosfera ambientes.<sup>20</sup>

FIGURA 2 – MECANISMO PROPOSTO DE CONVERSÃO DE BENZENO EM GRAFENO.



FONTE: Adaptado de referência (2018).<sup>20</sup>

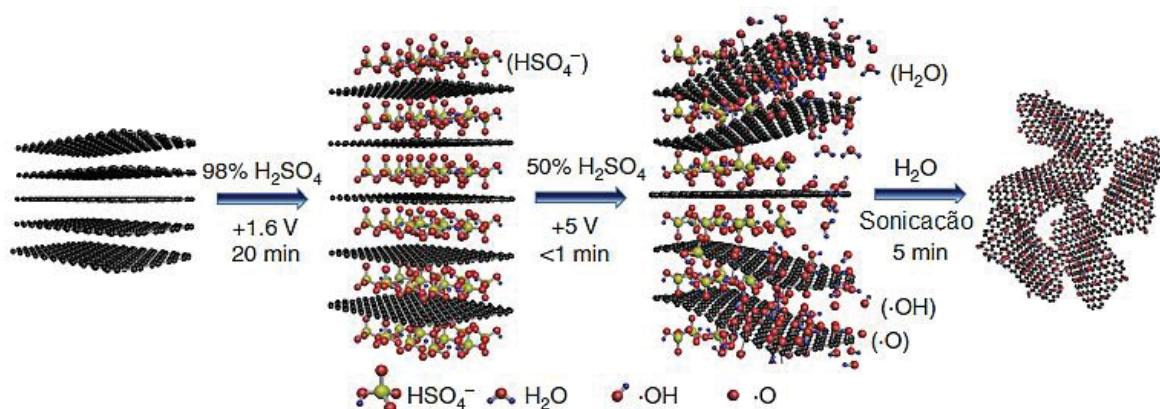
## 1.2 ÓXIDO DE GRAFENO: CARACTERÍSTICAS E OBTENÇÃO

Além do grafeno, é possível obter materiais baseados em seus derivados, como por exemplo, o óxido de grafeno (**GO**). O primeiro método de obtenção do **GO** é datado do século XIX, com metodologias inicialmente desenvolvidas a partir do grafite, *via* oxidação química. Contudo, atualmente, são diversas as formas de obtenção do

**GO**, sendo algo vantajoso, uma vez que contribui para o desenvolvimento de estratégias de síntese de acordo com as propriedades e demandas desejadas.

As sínteses *via* métodos eletroquímicos têm ganhado atenção como uma ferramenta importante para obtenção de **GO**, capaz de promover a oxidação e esfoliação do grafite. A eletroquímica consiste em conduzir elétrons para o eletrodo de grafite sob condições anódicas ou catódicas para forçar a intercalação de íons eletrolíticos aquosos nas intercamadas de grafite, levando à esfoliação. Isso permite que o **GO** seja reversivelmente reduzido e oxidado por meio de estímulos elétricos. A condutividade elétrica do grafite possibilita que ânions e/ou moléculas sejam intercalados sob tensão de polarização. Essa intercalação enfraquece as interações  $\pi$ - $\pi$  entre as camadas e aumenta os espaçamentos, promovendo a difusão subsequente de agentes oxidantes. A corrente utilizada age como oxidante, e os grupos funcionais contendo oxigênio no **GO** são formados por meio das reações entre as camadas carregadas positivamente e as moléculas de água altamente nucleofílicas (FIGURA 3).<sup>21</sup> Alguns trabalhos mostraram que é possível oxidar toda a rede de grafite em poucos segundos<sup>22</sup> ou em poucas horas<sup>23</sup> por meio da oxidação eletroquímica, obtendo um **GO** com composição química, estrutura e propriedades semelhantes a métodos tradicionais.

FIGURA 3 – ESQUEMA DE SÍNTESE DO **GO** VIA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA.



FONTE: Adaptado de referência (2018).<sup>22</sup>

Um método pouco explorado para a obtenção de **GO** é o microbiológico, que utiliza sistemas biológicos, como bactérias, para realizar a bio-oxidação de material grafitico. Possui como vantagem ser uma via ecológica e de baixo custo. No entanto, a bio-oxidação traz desvantagens por ser um processo de baixa oxidação em

comparação com o método de oxidação química, por exemplo. O grau de oxidação é limitado pelo tamanho das células bacterianas, sendo um desafio o desenvolvimento de bactérias que possuam alta capacidade de oxidação. Esse método utiliza como precedente a capacidade das bactérias de oxidar hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, os quais apresentam características estruturais comuns com materiais grafiticos, como uma rede hexagonal, elétrons  $\pi$  conjugados e insolubilidade em água. A oxidação do **GO** usando bactérias tem sido reportada em alguns trabalhos como é o caso aplicando a bactéria *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Essa rota apresentou baixo grau de oxidação, além de resultar em folhas com tamanho médio de 150–900 nm.<sup>24</sup> Outro método de bio-oxidação foi relatado utilizando bactérias nitrificantes em condições de cultivo aeróbico. Neste caso as folhas obtidas apresentaram tamanho de **GO** de 50–300 nm.<sup>25</sup>

A técnica de deposição química de vapor (CVD) é extensivamente conhecida e explorada para a síntese de nanomateriais em geral, como grafeno, nanofibras de carbono e nanotubos, diamante, fluorocarbonos e, mais recentemente, **GO**.<sup>26</sup> A técnica baseia-se na decomposição de uma matéria-prima de carbono, como por exemplo hidrocarbonetos, sobre uma superfície catalítica à base de um metal de transição (como Cu, Ni, Pt, Ru e Ir). Após a decomposição do precursor em espécies de carbono ativo, a reorganização dos elementos na superfície do substrato produz materiais sólidos mais complexos. O metal da superfície é responsável por diminuir a barreira energética da reação, induzindo a reação. Após o resfriamento, o carbono segregará para formar camadas do material carbonáceo.<sup>27</sup> O primeiro trabalho que relata a obtenção de **GO** utilizando o método CVD é datado de 2014, em que os autores depositaram uma camada de grafeno usando o método e, em seguida, o grafeno foi oxidado com plasma de ozônio sobre uma superfície de Cu. Foi verificado que a temperatura em que a deposição ocorre é importante para definir a relação C/O do **GO** e suas propriedades.<sup>28</sup>

O método hidrotermal vem sendo explorado para obtenção de material carbonáceo organizado e com propriedades relevantes. Esse método consiste no crescimento de cristais durante um processo de mineralização, no qual a reação ocorre em um sistema fechado em uma determinada temperatura e pressão e utilizando como solvente a água. Por meio deste método é possível obter produtos altamente cristalinos com distribuição de tamanho estreita, alta pureza e baixa



agregação. Contudo apresenta como desvantagens o longo tempo de reação e alto consumo de energia.<sup>29</sup>

Trabalhos relatam a síntese de nanofolhas de **GO** preparados por um método hidrotérmico usando glicose como um único reagente. As folhas obtidas possuem um tamanho de folha variando de 1 nm (monocamada) a 1,5  $\mu\text{m}$ , podendo ser controlada pela concentração do reagente, temperatura e tempo de reação.<sup>30</sup> A síntese de pontos quânticos de **GO** foi reportada usando negro de fumo, um produto da combustão incompleta da madeira como precursor e peróxido de hidrogênio como agente oxidante, a fim de desenvolver um método hidrotérmico simples e fácil. A síntese durou 90 min e não foi necessária etapas de pós-processamento.<sup>31</sup>

Os métodos de oxidação química são bastante usuais para a síntese do **GO**, que em geral utilizam reagentes químicos para promover a oxidação do material grafitico. Em alguns casos, é utilizado tratamento térmico para auxiliar nesta oxidação. Na TABELA 1 estão listados alguns dos principais métodos de oxidação química do grafite, em que se observa um número significativo de variantes como: reagentes oxidantes, temperatura, tempo de reação, tamanho da folha e razão C/O. Esses fatores são importantes para determinar a dimensão do **GO** formado, densidade dos defeitos e cristalinidade do material de grafite.<sup>32</sup>

Alguns métodos de oxidação do grafite são conhecidos por usarem oxidantes fortes, como é o caso do Método Brodie, o qual foi o primeiro método de oxidação de grafite reportado. Neste método, Brodie utilizou uma mistura de clorato de potássio e ácido nítrico fumegante a 60 °C por 3-4 dias, resultando em um óxido de grafite (**Gr-O**) com C/O de 2,2.<sup>33</sup> Um método que explorou formas menos oxidativas para obtenção do **GO** foi o método de Hofmann. Neste método, o clorato de potássio foi usado como reagente de oxidação, além do uso do ácido nítrico fumegante que é um reagente conhecido por reagir com grupo aromáticos. Além disso o método de Hofmann leva a uma relação C/O maior em comparação com os outros métodos.<sup>34</sup>

Vale destacar que as etapas de oxidação, processamento ou sonicação são de extrema importância no processo de oxidação do grafite para obtenção de **GO**, uma vez que podem auxiliar na obtenção de **GO** nas dimensões desejadas. Destaca-se que a oxidação do grafite por vias químicas é seguida de uma etapa de esfoliação, para alcançar a separação das folhas de **GO**.<sup>32</sup>

TABELA 1 – PRINCIPAIS MÉTODOS DE ESFOLIAÇÃO OXIDATIVA DE GRAFITE PARA **GO**.

REAGENTE OXIDANTE	MÉTODO	CONDIÇÕES	TAMANHO DA FOLHA	C/O <sup>1</sup>
Clorato	Brodie	KClO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> aquecido	-	2,2
	Staudenmaier	KClO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-
	Hofmann	KClO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> não aquecido	-	2,5-3,5
Permanganato	Hummers	KMnO <sub>4</sub> + NaNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	2,25
	Tour	KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60-160 µm	<2
	Nitrato livre	KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	nm-µm	>2
Cromato	Jones	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-
	Cr(VI)	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , HClO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub>	30-70 µm	-
Ferrato	Fe(VI)	K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 µm	2,2
	Fe(VI)	K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	<1 µm	2,2
Oxone	Ácido livre	KHSO <sub>5</sub> , DMF	<8 µm	-
Peróxido	Orgânico	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	<1 µm	-

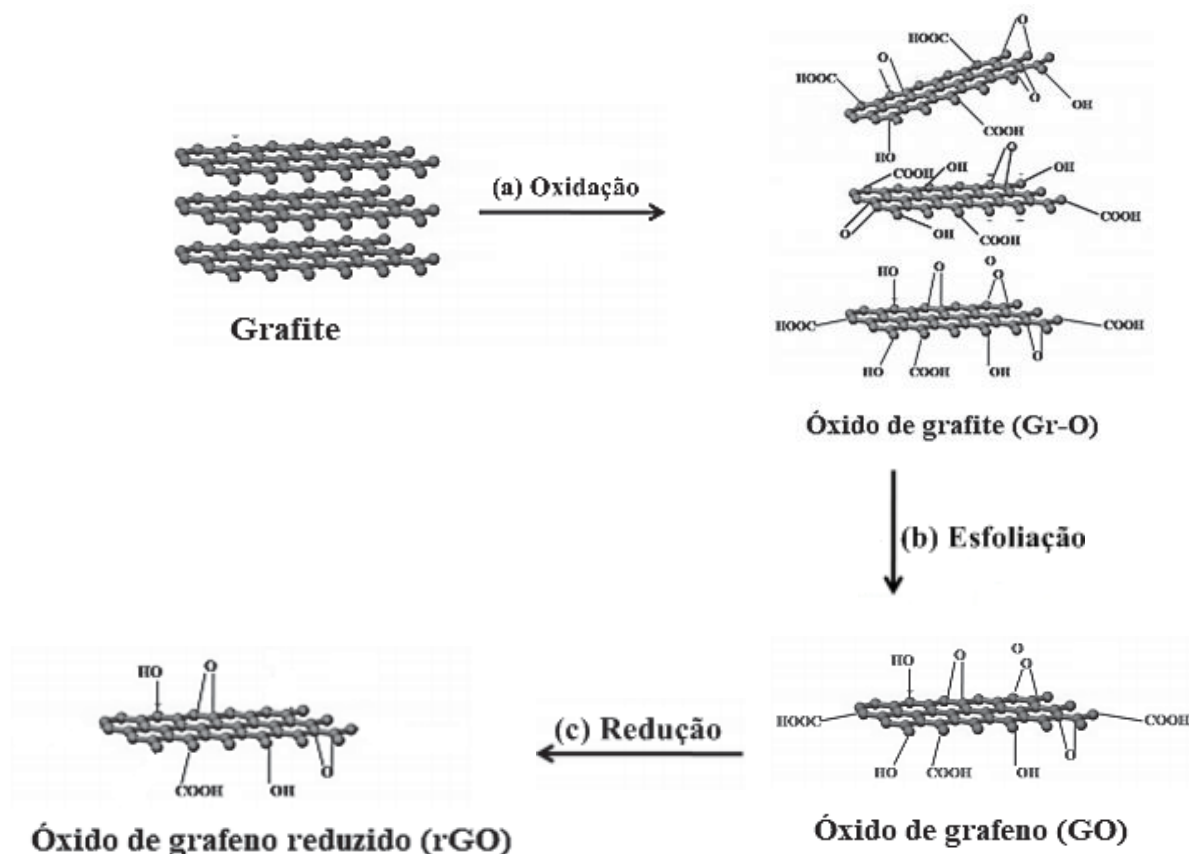
<sup>1</sup>Relação carbono/oxigênioFONTE: Adaptado de referência (2020).<sup>35</sup>

Um método de esfoliação química oxidativa do grafite frequentemente usado é o método de Hummers modificado, conhecido por fornecer maior rendimento para a síntese destes derivados (FIGURA 4). Neste método ocorre o rompimento das forças de van der Waals atuante entre as camadas adjacentes do grafite, provocada pela esfoliação do grafite para separação de folhas de **GO**. É definido em 3 etapas, distintas e independentes. A primeira delas consiste em tratar o grafite com uma mistura de nitrato de sódio, permanganato de potássio e ácido sulfúrico para realizar a oxidação da estrutura do grafite. Essa oxidação é possível pela adição de espécies oxidantes ativas, que neste caso é o heptóxido de dimangânês (Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), formado quando o permanganato de potássio reage com o ácido sulfúrico. Posteriormente, ocorre a etapa de esfoliação, que se baseia em dispersar o óxido de grafite (**Gr-O**) formado para obter as folhas de **GO**. Essa etapa pode ser realizada por sonicação. Por fim,

quando se deseja restaurar parcialmente a propriedade eletrônica do grafeno, é necessária uma redução química ou térmica do **GO** para remover parcialmente os grupos funcionais de oxigênio e formar óxido de grafeno reduzido (**rGO**). Em geral, a redução química das folhas de **GO** pode ser realizada com agentes redutores, como hidrazina, boro-hidreto de sódio, dimetil hidrazina e ácido iodídrico.<sup>36</sup>

Na TABELA 4 estão ilustrados os processos químicos envolvidos no método de Hummers modificado. O emprego dessa rota gera um material final contendo grupamentos oxigenados remanescentes que são interessantes para a utilização na preparação de nanomateriais via funcionalização química, por exemplo.<sup>37</sup>

FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO GERAL DA REAÇÃO DE HUMMERS MODIFICADO E SEUS RESPECTIVOS SUBPRODUTOS.

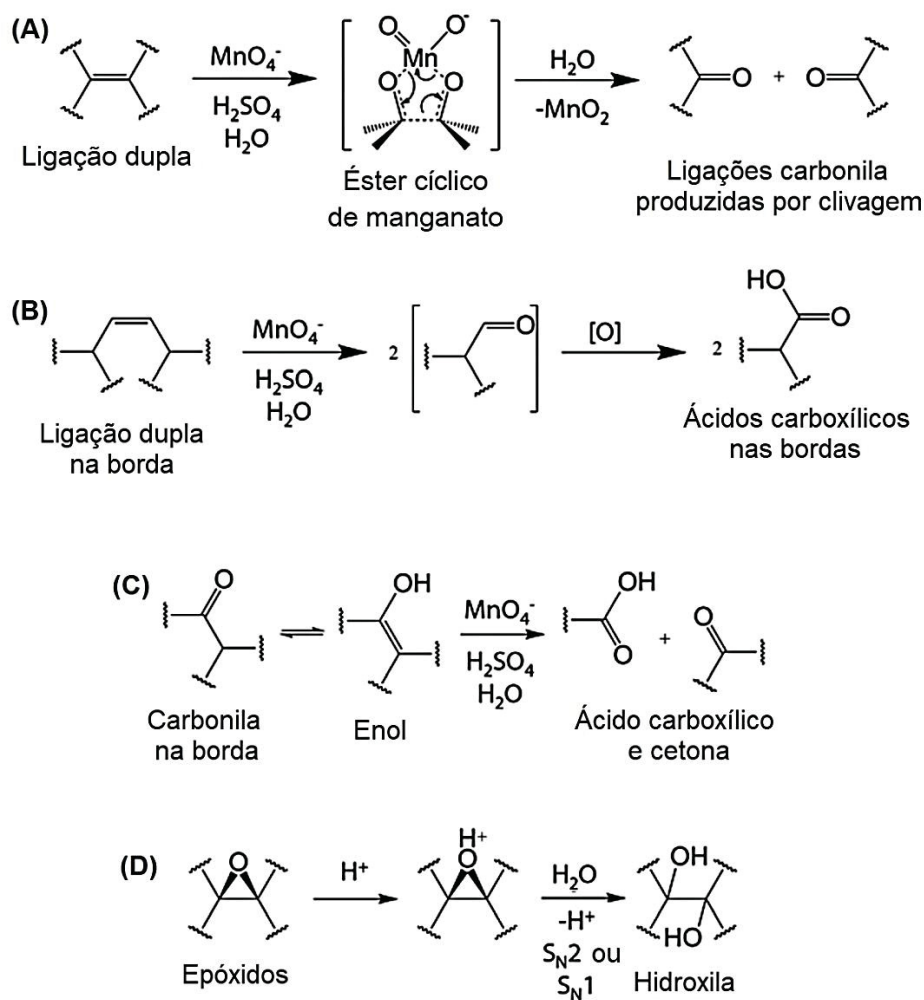


FONTE: adaptado de referência (2012).<sup>38</sup>

No método de Hummers, quatro etapas principais de oxidação ocorrem para formação dos grupos oxigenados na superfície do **GO**. Todas essas etapas de oxidação podem ser visualizadas na FIGURA 5, que consistem basicamente em dois tipos de mecanismos: a clivagem oxidativa das ligações duplas  $\text{C}=\text{C}$  e hidrólise

catalisada por ácido. Os mecanismos de clivagem oxidativa de uma ligação dupla C=C ocorre levando à formação de um éster cíclico de manganês, resultando em duas ligações carbonila (FIGURA 5A). Quando se trata de ligação dupla C=C presentes nas bordas, a clivagem oxidativa produz por sua vez dois ácidos carboxílicos (FIGURA 5B). A clivagem oxidativa de uma cetona forma um ácido carboxílico e uma cetona (FIGURA 5C), enquanto a hidrólise catalisada por ácido de um epóxido produz duas hidroxilas (FIGURA 5D).<sup>39</sup>

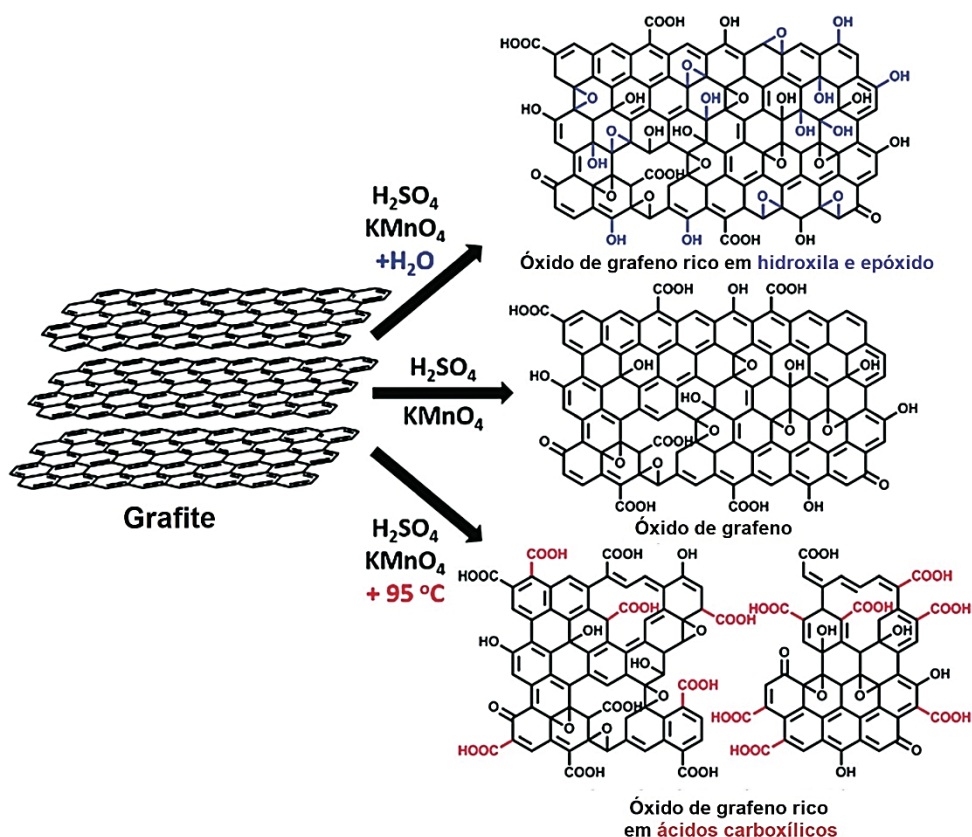
FIGURA 5 – POSSÍVEIS MECANISMOS DA ETAPA DE OXIDAÇÃO PELO MÉTODO DE HUMMERS.



Fonte: adaptado de referência.<sup>39</sup>

Na FIGURA 6 é observada a estrutura de **GO** obtida a partir de diferentes modificações no método de Hummers. Vale destacar que para todas as estruturas é possível obter um **GO** com estrutura característica e com alto grau de oxidação sendo modulado pelo controle de água na reação e a temperatura. É verificada que para reações de Hummers modificadas realizadas na presença de água obtêm-se um **GO** com alto número de hidroxilas e epóxidos, que pode estar atribuído à formação de radicais oxidativos fortes gerados pela oxidação da água. Já para as reações em que é usada alta temperatura (95 °C) é gerado um **GO** com superfície rica em carbonilas. Além disto, os métodos citados nesta figura são livres de nitrato, o que torna a reação mais suave do que o método original do Hummers.<sup>40</sup>

FIGURA 6 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS MÉTODOS DE HUMMERS MODIFICADOS COM ESPÉCIES DIRECIONADAS DE GRUPOS OXIGENADOS DE ACORDO COM CADA MÉTODO.



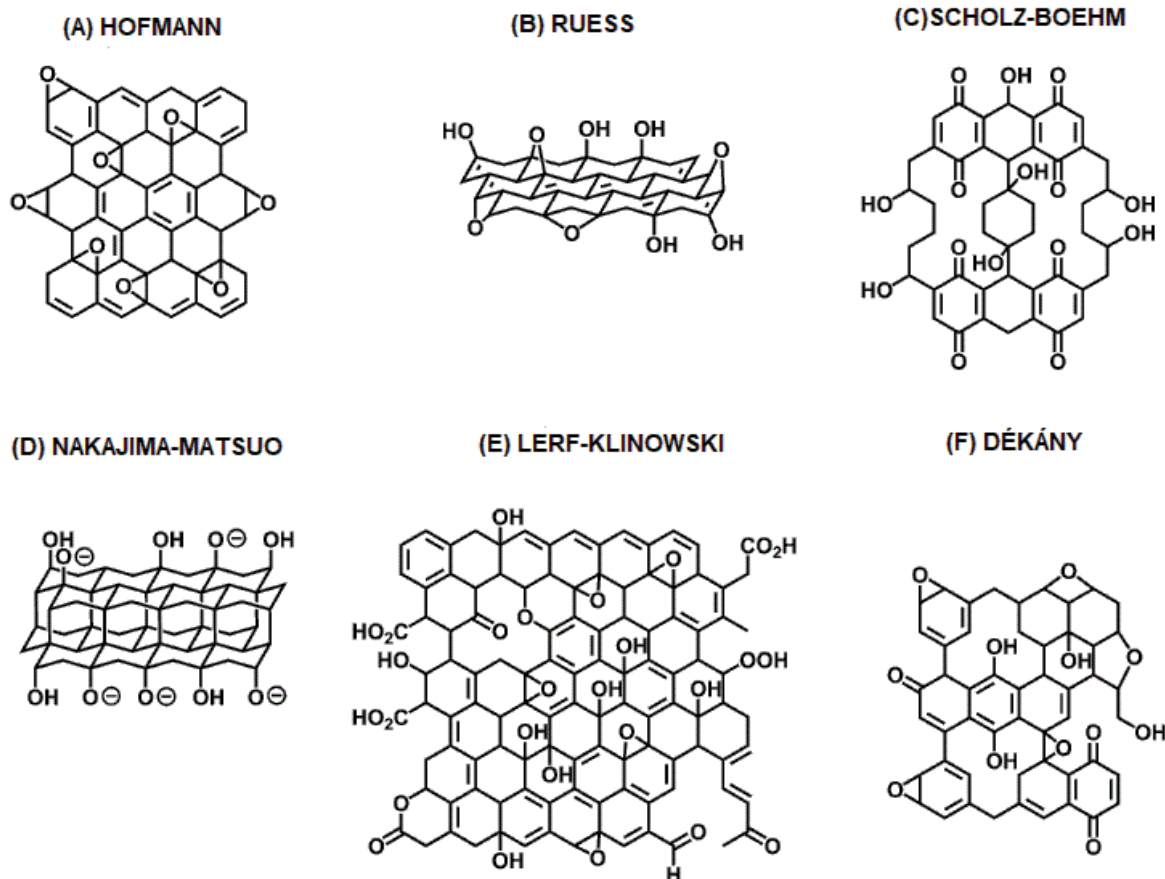
Fonte: adaptado de referência.<sup>40</sup>

Com o desenvolvimento de diferentes metodologias e de técnicas de caracterização modernas foi possível ao longo dos anos diferentes modelos de

idealização do **GO** (FIGURA 7), indicando que a estrutura varia dependendo das condições de oxidação, que por sua vez, resultam em diferentes propriedades.

Dentre os principais modelos citados na literatura, o mais antigo é o modelo de Hofmann, datado de 1937 (FIGURA 7A). Esse modelo baseava-se na ideia de que o **GO** era constituído apenas de grupos epóxi espalhados pelos planos basais, de forma que o oxigênio era ligado ao carbono do plano basal por ligações epóxidos (1,2-éter).<sup>14,41</sup> Em seguida, em 1946, Ruess propôs uma variação desse modelo incorporando grupos hidroxila no plano basal (FIGURA 7B). O modelo de Ruess também alterou a estrutura do plano para um sistema hibridizado  $sp^3$ , ao invés do  $sp^2$  proposto por Hofmann. Nesse modelo foi considerado que a folha de carbono com aspecto enrugado era composta por cadeiras de ciclohexano transligadas, em que existiam unidades de repetição compostos por epóxidos nas posições 1,3 e hidroxilas na posição 4 dos ciclohexanos.<sup>42</sup>

FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DOS MODELOS ESTRUTURAIS DO GO. (A) HOFMANN (B) RUESS (C) SCHOLZ-BOEHM (D) NAKAJIMA-MATSUO (E) LERF-KLINOWSKI (F) DÉKÁNY.



FONTE: Adaptado de referência (2014).<sup>14</sup>



Em 1969, Scholz e Boehm revisaram o modelo de Ruess (FIGURA 7C). Nessa revisão, a partir de reconsiderações estereoquímicas, o novo modelo consistiu na remoção completa dos grupos epóxidos da estrutura do **GO**, substituindo por grupos quinonas regulares. Tais grupos quinonas sofrem oxidação, induzindo a formação de grupos cetonas. Além da prevalência de grupos cetonas, o modelo também considera a presença de grupos hidroxila. Com relação à rede de carbono, seria composta por ligações C-C interrompidas periodicamente.<sup>43</sup>

Em 1994, Nakajima e Matsuo propuseram um quarto modelo (FIGURA 7D), em que o **GO** era baseado em um composto de grafite, intercalado com uma estrutura semelhante ao poli(monofluoreto de dicarbonato). Neste modelo, foi proposto um mecanismo de formação de 3 etapas de oxidação e trata-se do modelo que perdurou por menos tempo.<sup>44</sup>

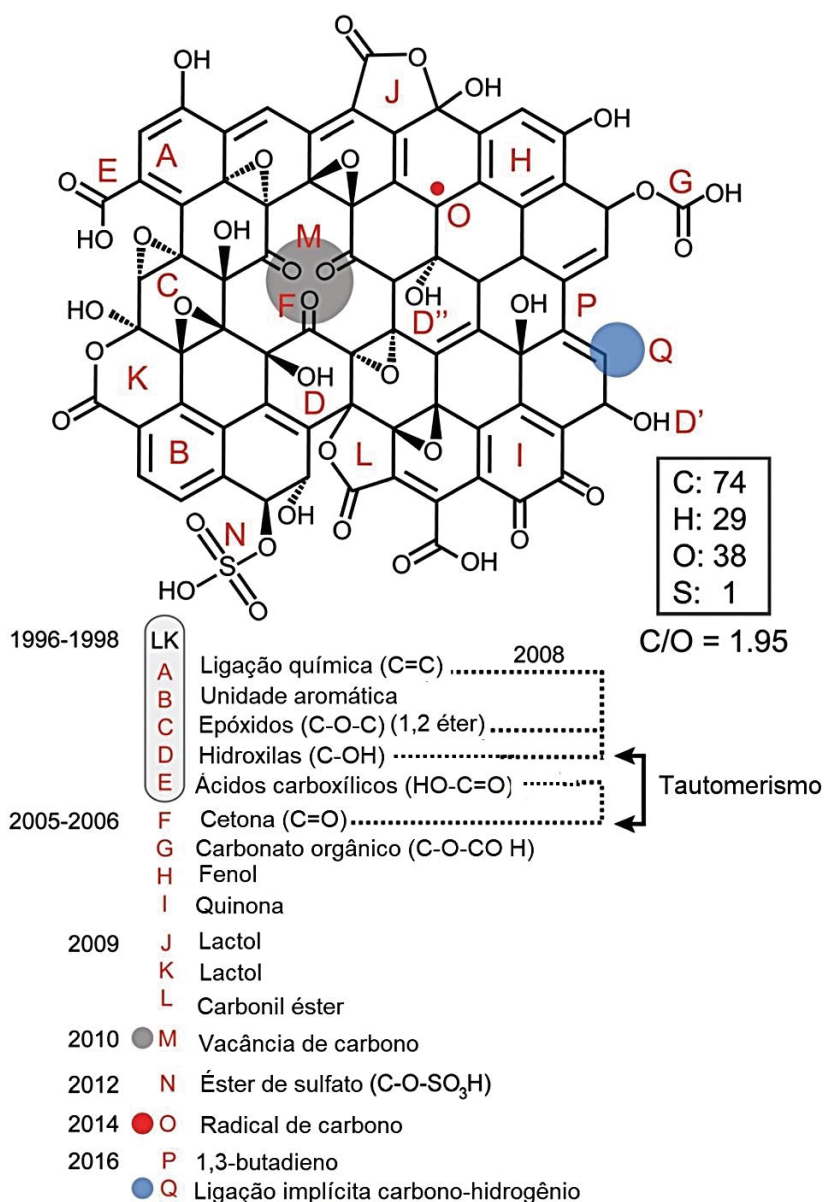
Após 2 anos do modelo de Nakajima – Matsuo, surgiu o modelo que propôs a estrutura mais completa e bem fundamentada, conhecido como modelo Lerf-Klinowski, de 1998, elucidado a partir de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de estado sólido (FIGURA 7E). Esse modelo é definido por duas regiões distintas na estrutura do **GO**: 1) átomos de carbono levemente funcionalizados, predominantemente hibridizados  $sp^2$ , semelhantes ao grafeno, e 2) região altamente oxigenada com átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ . Com relação aos grupos oxigenados o modelo descrevia que o material possui grupos epóxi e hidroxilas distribuídas aleatoriamente no plano basal em regiões levemente oxidadas, enquanto ácidos carboxílicos, estão presentes nas bordas das folhas.<sup>14,45</sup>

Houve um sexto modelo que surgiu em 2004, por Dékány, o qual apresenta um esqueleto de carbono misto compondo hexágonos planos, anéis de cicloexano parcialmente clivados e vários grupos funcionais ligados a eles (FIGURA 7F). Nesse modelo foi identificada a presença de outras funcionalidades como cetona, fenol e quinona. No caso de oxidação moderada, **GO** contém anéis aromáticos condensados confinados a pequenas áreas, que desaparecem em amostras altamente oxidadas. Ambos os modelos (Dékány e Lerf-Klinowski) são considerados plausíveis, mas o de Dékány é mais específico para **GO** com maior nível de oxidação, enquanto o Lerf-Klinowski é mais geral e adequado para a maioria dos tipos de **GO**.<sup>35,46</sup>

Na FIGURA 8 está representada a estrutura do **GO** incluindo todos os modelos já existentes, considerando todos os grupos funcionais oxigenados e o ano em que cada um deles foi descoberto. Na estrutura é dado o detalhamento de todas as

funções químicas e características estruturais do **GO**, tais como: ligações duplas da rede de carbono, ligações carbono hidrogênio, unidades aromáticas, carbonato orgânico, éster de sulfato, carbonil éster, fenol, quinona, lactol, vacância de carbono, radical de carbono e funções epóxidos, hidroxilas, ácidos carboxílicos e cetonas. Além disto, também é citado o total de cada átomo contido na estrutura atualmente e sua relação C/O, que representa a relação entre o átomo de carbono e oxigênio, importante para indicar o grau de oxidação do **GO**.<sup>34</sup>

FIGURA 8 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DETALHADO DA ESTRUTURA DO GO BASEADO EM DIFERENTES MODELOS.



Fonte: adaptado de referência.<sup>34</sup>

Como citado, o **GO** é conhecido por possuir na superfície um significativo número de grupos funcionais oxigenados, como hidroxila, epóxido, diol, cetona, carboxila e outros grupos funcionais. Atualmente, a estrutura geral é descrita contendo regiões formadas por anéis aromáticos de benzeno não oxidados e outras regiões contendo anéis alifáticos oxidados, com a extensão de ambas variando de acordo com o grau de oxidação. Esses grupos funcionais, produtos do processo de oxidação da reação, estão dispostos acima e abaixo da rede de carbono, resultando em uma morfologia predominantemente plana, com algumas áreas levemente enrugadas devido aos grupos hidroxilas que são dispostos numa configuração tetraédrica levemente distorcida.<sup>35,45</sup>

Com relação à estabilidade, abundância e distribuição dos principais grupos oxigenados sabe-se que: (1) os grupos epóxidos são altamente estáveis, desta forma, trata-se de um grupo que não pode ser rompido facilmente e isto tende a exigir uma energia maior para formá-los. Além disto, sabe-se que estes grupos estão uniformemente espalhados pelo centro do plano do **GO**; (2) os ácidos carboxílicos estão presentes nas bordas da folha do **GO**, visto que para sua formação é necessário que um átomo de carbono seja retirado com a quebra da ligação de carbono  $sp^2$ , e, portanto isto é mais energeticamente favorável aos finais das cadeias; (3) os grupos hidroxila também podem estar presentes na estrutura do **GO** ligados aos carbonos do plano, localizadas predominantemente nas bordas; (4) os grupos cetonas, devido à sua dupla ligação, estão presentes apenas nos carbonos com apenas duas ligações e, portanto o número de cetonas é muito pequeno, podendo estar presentes apenas nas bordas ou nos locais com defeitos.<sup>47</sup>

Esta superfície altamente oxigenada torna-se uma vantagem ao se tratar de realizar interações, como a funcionalização, com diferentes moléculas. Uma forma desejável de realizar a funcionalização das folhas do **GO** nos grupos oxigenados é através de reações direcionadas, que efetue a modificação de forma seletiva em grupos oxigenados específicos de interesse. Contudo realizar reações que apresentem essa seletividade ainda é um desafio. Outro interesse em realizar a funcionalização de forma controlada é o fato de essas modificações causarem defeitos estruturais, que podem modificar o transporte elétrico e térmico. Desta forma, conhecendo estas funcionalizações é possível gerar funcionalidades diferentes para o **GO** e modular novos compósitos com propriedades específicas de interesse, tornando-o versátil para uma gama de aplicações.<sup>48</sup>

### 1.3 FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

A funcionalização do grafeno e seus derivados apresenta um campo de pesquisa muito desafiador e, ao mesmo tempo, importante dentro da ciência e tecnologia. Essa vertente vem crescendo substancialmente nas últimas décadas, devido ao grande potencial de aplicações. Trata-se de uma ferramenta que permite modular as propriedades dos nanomateriais, uma vez que é possível combinar as propriedades únicas do grafeno e seus derivados com outros compostos com propriedades específicas, de acordo com a funcionalização almejada, importante para aplicação.<sup>49,50</sup>

As várias estratégias de funcionalização de grafeno e **GO**, em geral, são baseadas em protocolos sintéticos previamente aplicados à funcionalização de nanotubos de carbono.<sup>51</sup> Contudo, ainda é necessário desenvolver estratégias e rotas de sínteses específicas para materiais como o **GO**, uma vez que estes apresentam peculiaridades próprias. Como por exemplo, o **GO** é um nanomaterial que possui alta ocupação no plano basal, devido aos grupos fixados na superfície, como grupos oxigenados. Isto faz com que metodologias voltadas para funcionalização do plano de carbono do **GO** limitem o grau de funcionalização. Desta forma, explorar vias de funcionalização que potencialize a eficiência dessas reações é importante, como por exemplo, a funcionalização dos grupos oxigenados do **GO**, os quais estão mais disponíveis para estas reações.<sup>52</sup>

Existem dois tipos principais de funcionalização: covalente e não covalente, sendo que ambos são capazes de realizar modificações na estrutura do nanomaterial de forma a alterar a sua funcionalidade. Essas reações de funcionalizações são realizadas com compostos orgânicos ou inorgânicos e podem ocorrer diretamente na rede de carbono  $sp^2$  e/ou nos grupos oxigenados, no caso do **GO**.<sup>19</sup> Todas essas variações e possibilidades torna esta ferramenta uma das principais quando se trata de materiais carbonáceos, o que justifica a crescente inovação de funcionalizações em materiais como grafeno e **GO**.

A funcionalização não covalente ocorre, principalmente, por meio de interações consideradas mais fracas, tais como: interação de ligação  $\pi$ - $\pi$ , ligação de hidrogênio, interação de íons e interações eletrostáticas de moléculas na superfície do **GO**. Trata-se de uma funcionalização em que os materiais sofrem forças de atração e/ou repulsão entre eles, como surfactantes, peptídeos, ácidos nucleicos, polímeros, entre

outros, destacando que essas interações são encontradas em muitos sistemas naturais e sintéticos. Na TABELA 2 estão citadas algumas funcionalizações não-covalente de diferentes interações e com diferentes tipos de moléculas funcionalizantes, assim como diferentes grupos do **GO**.

A funcionalização não-covalente é preferível quando não é desejável alterar a estrutura do material, mas que deseja apenas introduzir novos grupos químicos na superfície, ou seja, evitando que sejam formados defeitos e que ocorra a perda das propriedades eletrônicas. As energias da funcionalização não-covalentes normalmente são mais baixas quando comparadas às ligações covalentes. Para distinguir uma da outra são levados em consideração a faixa de energia e as distâncias de ligações entre grupos. Desta forma, trata-se de ligações relativamente mais fracas. Em contrapartida, devido à fraca interação destas ligações, pode ocorrer lixiviação, o que é inviável para algumas aplicações, como catálise.<sup>53,54</sup> De qualquer forma, a funcionalização não-covalente pode melhorar a dispersibilidade e estabilidade do material, além de se tratar de um processo que tende a ser simples, com condições amenas e ambientalmente amigáveis.<sup>55</sup>

TABELA 2 – EXEMPLOS DE FUNCIONALIZAÇÕES NÃO-COVALENTES PARA **GO**.

<b>GRUPO MODIFICADO</b>	<b>AGENTE DE MODIFICAÇÃO</b>	<b>INTERAÇÃO</b>
Anéis de carbono	Tetra pireno	$\pi-\pi$
-OH	DNA	Ligação de hidrogênio
-OH	Cloridrato de doxorrubicina	Ligação de hidrogênio
-COOH	Polímeros	Interações iônicas
-COOH	Sulfonato de Dodecilbenzeno de Sódio	Interações iônicas
-COO-	Hidrazina	Eletrostática

FONTE: adaptado de referência (2020).<sup>55</sup>

Como já citado, as energias envolvidas em ligações não-covalentes são inferiores às ligações covalentes. Por exemplo, a energia requerida em uma ligação covalente simples é de aproximadamente  $350 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , enquanto para uma interação  $\pi-\pi$  esse valor é de aproximadamente  $50 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . No caso das interações  $\pi-\pi$ , por exemplo, conhecidas por serem as interações mais reportadas nas funcionalizações não-covalentes, ocorrerem predominantes no centro e nas bordas do grafeno e/ou do **GO**. Devido à estrutura 2D é possível realizar essas interações em ambos os lados da folha. Para o **GO**, seus defeitos em sua superfície são atribuídos aos grupos oxigenados. Assim, as interações tendem a ocorrer predominantemente pelas doações de carga *via* ligações de hidrogênio e, aceitadoras de cargas, devido aos grupos oxigenados. Uma forma de utilizar essas interações eletrostáticas do **GO** é na otimização da dispersibilidade deste material, sendo útil para incorporação das nanofolhas em meio aquoso e orgânico ou em polímeros.<sup>48</sup>

A modificação estrutural do **GO** também ocorre por meio de ligações covalentes, ou seja, *via* funcionalização covalente. Neste caso, é possível introduzir novos grupos funcionais, por interações mais fortes pois a estabilidade dessas ligações é maior quando comparado com as ligações formadas na funcionalização não covalente. Isto porque para as funcionalizações covalentes, a energia requerida para formação destas ligações é maior, pois para elas acontecerem ocorre a re-hibridização de um ou mais átomos de carbono  $sp^2$  para configuração  $sp^3$ , acompanhada pela perda simultânea da conjugação eletrônica e formação de ligação química. Vale ressaltar que a funcionalização covalente nos grupos oxigenados é um método bastante viável para modificação do **GO** obtido pelo método de Hummers devido ao alto grau de oxidação.<sup>14,56</sup> As rotas de funcionalização covalente do **GO** se beneficiam de muitas reações conhecidas para reações orgânicas clássicas envolvendo ácidos carboxílicos, álcoois, epóxidos, etc. No entanto, é importante considerar que tanto o rendimento quanto a reatividade podem variar bastante ao realizar reações químicas em superfícies complexas como **GO**, quando comparado com reações moleculares simples. Esse desafio é acompanhado da dificuldade em caracterizar detalhadamente os grupos funcionais nessas superfícies, principalmente após as funcionalizações, ou seja, onde foi funcionalizado, qual mecanismo envolvido e a distribuição desses grupos na superfície. Isso em geral, requer técnicas avançadas com equipamentos sofisticados. Assim, a área da funcionalização de **GO** (e demais materiais carbonáceos) ainda tem muito a se desenvolver para entender como

aumentar o grau de funcionalização ou direcionar as reações em determinados sítios na superfície.<sup>57</sup>

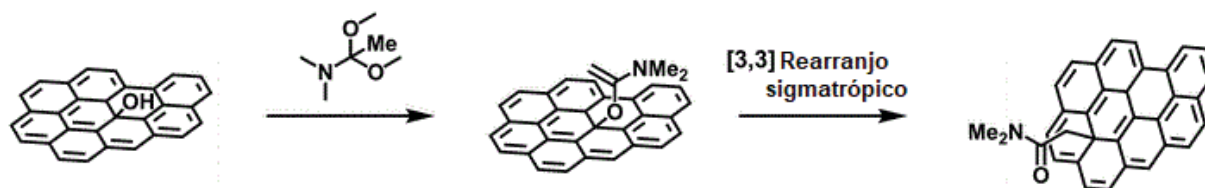
De maneira geral, a funcionalização covalente no **GO** pode ocorrer de quatro formas diferentes: 1) substituição nucleofílica, em que uma espécie de alta nucleofilicidade, como por exemplo, aminas, ataca um centro eletrofílico. Essa reação é uma das mais promissoras para funcionalização do **GO**, visto que a substituição nucleofílica ocorre com muita facilidade e pode ser realizada à temperatura ambiente e em meio aquoso; 2) adição eletrofílica, na qual envolve o deslocamento de um átomo de hidrogênio por um eletrófilo e perda de uma ligação dupla, seguida da formação de duas novas ligações simples. Essa reação pode ocorrer na rede de carbono  $sp^2$  do **GO**; 3) condensação, uma reação na qual duas moléculas, com grupos funcionais se combinam para formar uma única molécula. No caso do **GO**, é relatado a ocorrência de condensação com compostos de isocianato, diisocianato e amina através da formação de ligações amidas e ésteres de carbamato; e 4) adição, duas ou mais moléculas se combinam para formar uma molécula maior em reações de adição orgânica. Esta reação é mais promissora com grafeno.<sup>38,58,59</sup>

Como citado, a funcionalização covalente do **GO** pode ocorrer nos grupos oxigenados ou diretamente no esqueleto de carbono. Quando se trata do esqueleto de carbono, em geral é realizada, principalmente, usando a ligação dupla ( $C=C$ ) no anel aromático do **GO**. Nos grupos oxigenados, podem ocorrer nos grupos hidroxila, carboxila e epóxi, por exemplo. Além disto, podem ser exploradas diferentes reações nesses grupos, tais como amidação, silição, esterificação, dentre outras. Isto torna a funcionalização covalente nos grupos oxigenados uma via mais vantajosa uma vez que são inúmeras as possibilidades de adequação da reação desejada.

O grupo hidroxila está presente na superfície do **GO** e pode ser usado para reações de funcionalização. Tais grupos estão mais localizados na parte central do **GO** e, ainda, pode ocorrer o aumento da abundância destes a partir de outros grupos como epóxidos (abertura do anel) e reações com as cetonas do próprio **GO**. Na FIGURA 9 está ilustrada uma reação realizada por um estudo que funcionalizou ortoacetato de trietila nos grupos hidroxilas do **GO**, formando um intermediário que posteriormente sofreu rearranjo de Johnson-Claisen levando ao produto. Contudo, alguns estudos citam o uso de acoplamento similares aos utilizados nas funcionalizações nos ácidos carboxílicos para funcionalização nesses grupos.<sup>14,60</sup>



FIGURA 9 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA FUNCIONALIZAÇÃO DE HIDROXILA DE **GO** COM GRUPO ORTOACETATO DE TRIETILA.



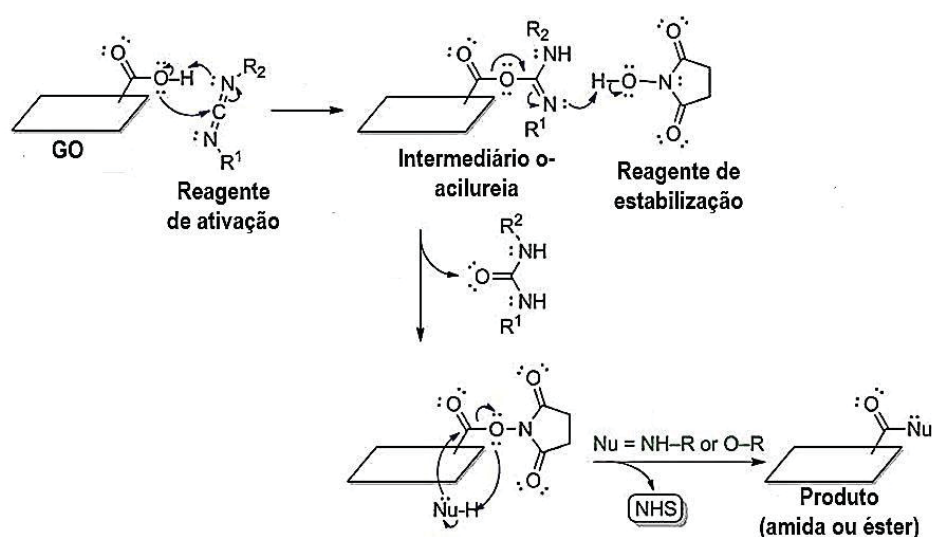
FONTE: ADAPTADO DE REFERÊNCIA (2014).<sup>14,58</sup>

Outras reações podem ocorrer nesses grupos hidroxilas, como reações com amida ou isocianato para produzir ésteres. Destaca-se que as rotas para produção de ésteres, ou seja, reações de esterificação são citadas para funcionalização desse grupo. Contudo, a baixa disponibilidade desses grupos na superfície do **GO** faz com que essa funcionalização seja ainda pouco explorada. Além da localização pouco disponível, uma vez que estão mais situados na região central da folha.<sup>55,61</sup>

Outro grupo bastante usado na funcionalização é o grupo carboxila. Tal grupo é conhecido por estar situado na borda do **GO**, além de ter como característica a alta reatividade, facilitando reações com grupos funcionalizantes. As reações com ácidos carboxílicos atualmente são amplamente exploradas dentro da química orgânica, de forma que estas reações podem ser aplicadas ao **GO**.<sup>24</sup> Inclusive, o primeiro relato de funcionalização do **GO** foi *via* grupos carboxila, tratando-se de uma reação de amidação, no qual foi reportada a formação de ligações amidas entre a octadecilamina e as carboxilas nas bordas do **GO**.<sup>61</sup> Destaca-se que para funcionalização da carboxila é necessária uma etapa de ativação, para que em seguida o grupo de interesse seja ancorado, formando uma ligação éster ou amida. Os reagentes comumente usados para ativação de carboxila são: cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ), N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC) e 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (EDC).<sup>55</sup> Esses reagentes são responsáveis por reagirem com os grupos hidroxilas do ácido carboxílico do **GO**, resultando num derivado o-acilurea como intermediário. Tal intermediário por sua vez está mais suscetível ao ataque nucleofílico por amins ou hidroxilas, por exemplo. Vale ressaltar que para algumas reações, como por exemplo com amins primárias, o ataque direto no o-acilureia não é favorecido, levando a reações lentas. Para contornar isso, realiza-se uma etapa anterior ao ataque que consiste na adição de reagentes que aumente a estabilidade do intermediário, como por exemplo o reagente N-hidroxisuccinimida (NHS).<sup>57,62,63</sup>

Na FIGURA 10 está ilustrado o mecanismo de uma reação de funcionalização nos ácidos carboxílicos do **GO**, incluindo os intermediários formados na etapa de ativação dos grupos. Nesse caso, o reagente de ativação foi o EDC e o reagente de estabilização do intermediário foi o NHS. Neste mecanismo é possível verificar a formação de um nanomaterial com grupos funcionais ligados covalentemente à folha do **GO** por meio da formação de amidas ou ésteres.<sup>57</sup>

FIGURA 10 – MECANISMO DE REAÇÃO EM ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE **GO** UTILIZANDO REAGENTES DE ATIVAÇÃO DA CARBONILA PARA ATAQUE DE NUCLEÓFILO.



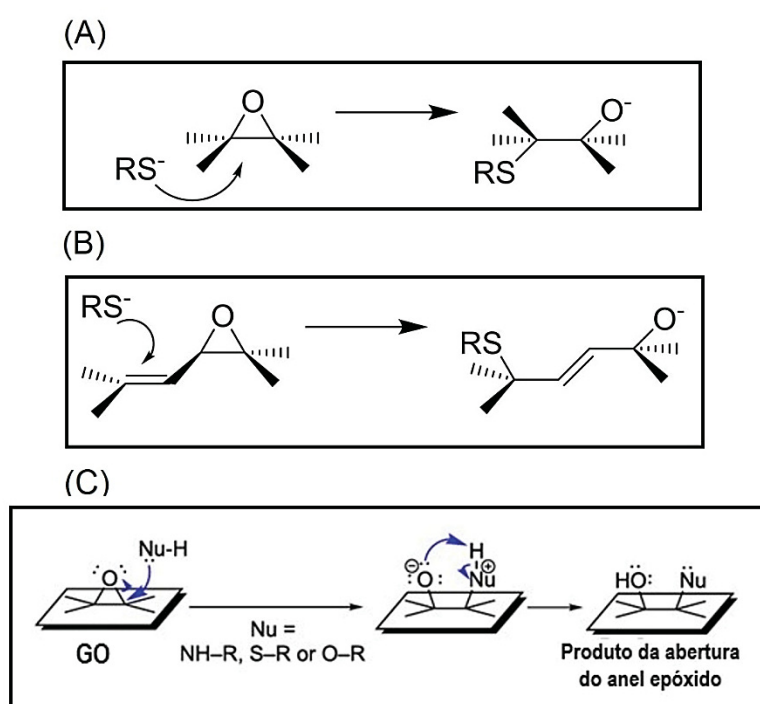
Fonte: Adaptado de referência (2018).<sup>57</sup>

No caso dos grupos epóxidos, a funcionalização é por meio da abertura do anel, podendo ocorrer, principalmente, reações com aminas primárias, tióis ou com álcoois primários, normalmente usando catalisadores de ácido de Lewis. O mecanismo de abertura dos epóxidos envolve um ataque nucleofílico ao carbono  $sp^3$ , seguida da transferência de hidrogênio pelo oxigênio do epóxido e a formação do produto ou o ataque em uma ligação dupla de carbono adjacente.

A FIGURA 11 ilustra a abertura do anel epóxido com ataque direto ao anel em FIGURA 11(A), onde uma espécie carregada negativamente (nucleófilo) ataca diretamente no centro eletrofílico do anel epóxido. Na FIGURA 11(B) está ilustrado o ataque desta mesma espécie nucleofílica no carbono adjacente à ligação dupla, ocorrendo a abertura também do anel.<sup>55</sup> Na FIGURA 11(C) também está ilustrado um possível mecanismo de ataque de um grupo epóxido na superfície do **GO**, neste caso,

o ataque ocorreu diretamente no anel epóxido. Essa rota de funcionalização não exige reagente de acoplamento, contudo é relatado que nucleófilos fortes (por exemplo, aminas primárias ou tióis) reagem com epóxidos mais rapidamente do que os nucleófilos fracos (por exemplo, álcoois primários). Portanto, reações de grupos epóxidos do **GO** com grupos nucleofílicos fortes são favorecidas.<sup>24,57</sup>

FIGURA 11 – ESQUEMA DE ABERTURA DE ANEL EPÓXIDOS (A) DIRETAMENTE NO ANEL, (B) NO CARBONO ADJACENTE E (C) MECANISMO DE ABERTURA DE ANÉIS EPÓXIDOS DO **GO**.



FONTE: Adaptado de referência.<sup>55,57,61</sup>

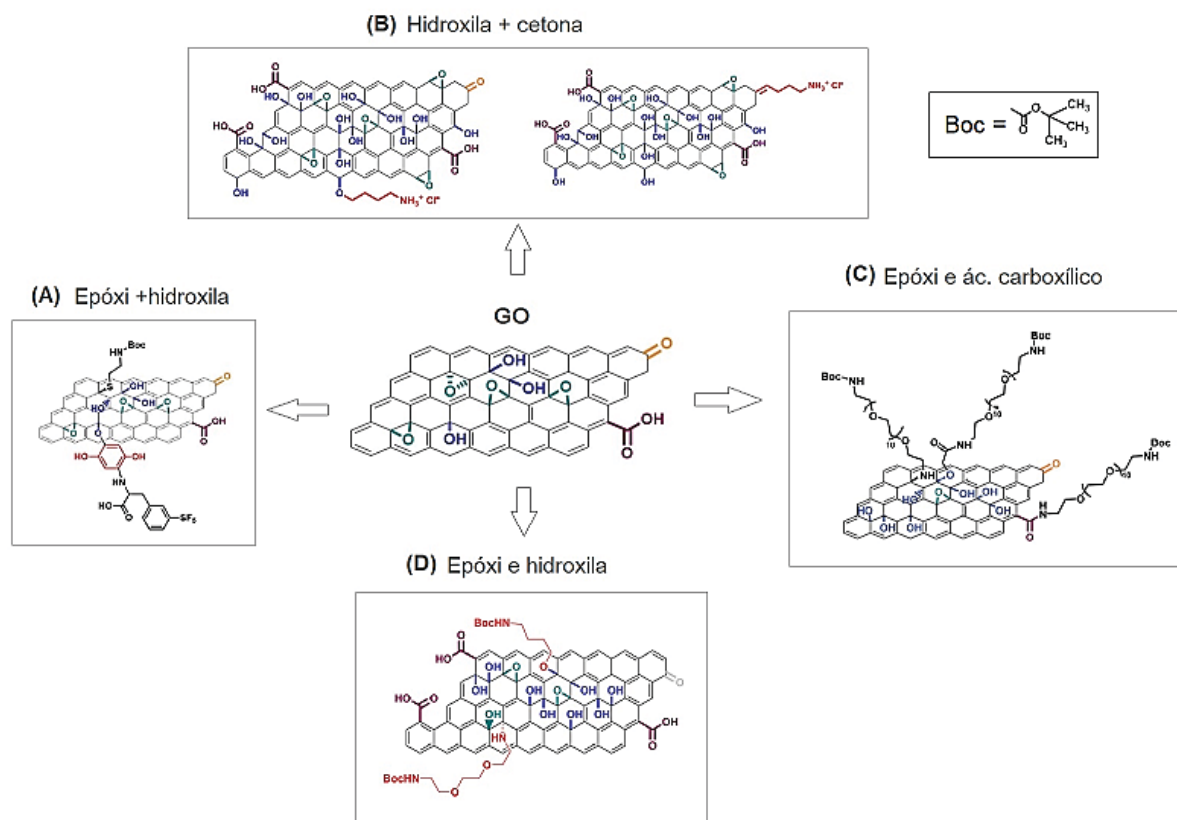
As possibilidades de funcionalizações se estendem além da variedade de grupos e reações, sendo que elas podem também serem exploradas no âmbito da combinação de grupos funcionalizados, conhecida como a bifuncionalização. Trata-se de um tópico pouco explorado, podendo ser uma estratégia para preparar nanomateriais multifuncionais de **GO**. Essa dupla funcionalização covalente permite um melhor controle da fixação específica de moléculas distintas por meio de diferentes reações. Além disto, podem ser explorados efeitos de cooperação entre grupos funcionalizados, algo de extrema importância para determinadas aplicações. A necessidade de investigar essa estratégia é justificada pela alta reatividade química dos grupos oxigenados do **GO**, tornando difícil controlar esta funcionalização seletiva,

pois diferentes reações podem ocorrer concomitantemente. Ainda, através da bifuncionalização é possível ancorar grupos com funções distintas, ampliando as aplicações desse material. Por exemplo, é possível mimetizar sítios enzimáticos.

Um estudo explorou a bifuncionalização utilizando os grupos epóxidos e grupos hidroxilas em condições alcalinas (FIGURA 12A). Destaca-se que nos estudos de bifuncionalização a seguir, trata-se de trabalhos baseados em prova de conceito sobre a bifuncionalidade, não havendo ainda uma aplicação desses nanomateriais. Para a primeira foi realizada reação de abertura de anéis epóxidos e para segunda foi utilizada uma adição de Michael. O primeiro grupo ligado aos epóxidos foi uma molécula de boc-aminoetanotiol, que possui terminação em tiol, e, portanto, as reações ocorreram pelo grupo -SH. A segunda etapa foi baseada na reação de Michael, que consistiu na adição de uma benzoquinona no grupo hidroxila formado a partir da abertura do anel epóxido. Após adição houve a funcionalização com uma molécula de 3-(pentafluorotio)-DL- fenilalanina, que possui uma função amina terminal, ocorrendo dupla funcionalização.<sup>64</sup>

Outra bifuncionalização explorada utilizou grupos hidroxilas e grupos cetonas (FIGURA 12B). Destaca-se que o grupo hidroxila é de grande interesse para funcionalização devido sua elevada quantidade na superfície do GO. Neste estudo, para a funcionalização nas hidroxilas foram realizadas reações de esterificação e reação de Williamson. As reações de Williamson são conhecidas por utilizarem íons alcóxidos que contém haleto de alquila via uma reação de substituição nucleofílica para modificar grupos hidroxilas, por exemplo. Para a reação foi utilizado o composto terc-butil(4-iodobutil)carbamato com as hidroxilas do GO. No caso das reações de esterificação, a reação ocorreu entre os grupos hidroxilas do GO e o ácido 6-((terc-butoxicarbonil)amino) hexanóico. Para as reações nos grupos cetonas foram exploradas reações de Wittig para funcionalizar iodeto de (4-((terc-butoxicarbonil)amino)butil) trifenilfosfônio. Tal reação é conhecida pela formação de alcenos via reação entre cetona com grupos fosfóricos. Neste caso, a reação não foi bem sucedida, provavelmente devido à baixa quantidade de cetonas ou sua menor reatividade (comparado com reações orgânicas tradicionais).<sup>65</sup>

FIGURA 12 – ESQUEMA DAS REAÇÕES DE BIFUNCIONALIZAÇÃO: (A) EPÓXI + HIDROXILA, (B) HIDROXILA + CETONA, (C) EPÓXI + ÁC. CARBOXÍLICO E (D) EPÓXI + HIDROXILA.



FONTE: adaptado de referência.<sup>64, 65, 64, 66</sup>

A combinação de ácidos carboxílicos e epóxidos também foi uma via explorada (FIGURA 12C). Para a etapa de funcionalização dos ácidos carboxílicos foi realizada primeiramente uma reação de carboxilação com N-Boc-2,2'-(etilenodioxi)dietilamina, a fim de aumentar o número de grupos carboxilas disponíveis, em seguida foi feita uma reação de amidação. Para a funcionalização nos grupos epóxidos também foi utilizada uma molécula com terminação em amina. Embora as reações exploradas sejam de natureza inédita, foi notado que a via de carboxilação não apresenta um grau alto de funcionalização quando comparado à ancoragem direta nos grupos epóxidos.<sup>64</sup>

Outra combinação de bifuncionalização que pode ser explorada é *via* grupos epóxidos e hidroxilas (FIGURA 12D). No trabalho foi realizada como primeira etapa a abertura dos anéis epóxidos com uma reação de amidação utilizando uma molécula

de ácido aminocapróico protegido com boc. A escolha desta ser a primeira etapa é baseada no aumento no número de hidroxilas após abertura do anel. A segunda etapa visou a funcionalização nos grupos hidroxilas a qual foi realizada *via* reação de Williamson. Ambas as reações foram bem sucedidas para a bifuncionalização, demonstrando que é possível uma alta variabilidade de reações atreladas as técnicas de caracterização de alta performance.<sup>66</sup>

O controle dos sítios onde são realizadas as reações de funcionalização permite uma modulação estratégica das propriedades desejadas, buscando novas aplicações. Contudo, estudos que abordem o domínio destas reações em materiais de **GO** ainda são insuficientes de forma que se torna necessário explorá-los. Isso possivelmente é limitado pelas técnicas que permitem confirmar onde ocorrem as reações na superfície do **GO**. Um tipo de aplicação de grande interesse que nosso grupo (Grupo de Catálise e Cinética –GCC/UFPR) vem atuando é utilizar derivados de **GO** como catalisadores. Alguns estudos<sup>6,50,51</sup> vêm mostrando o potencial de nanomateriais de **GO** funcionalizados com moléculas nucleofílicas com o potencial para aplicação em reações catalíticas<sup>56</sup> para degradação de compostos nocivos, como por exemplos pesticidas organofosforados.

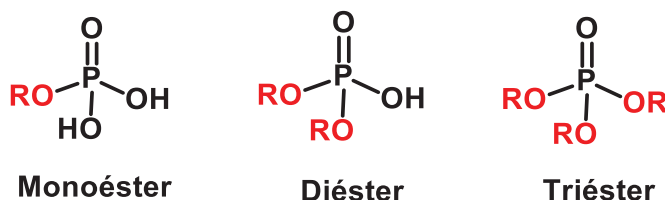
#### 1.4 ORGANOFOSFORADOS

O fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) é um grupo bastante presente na natureza, conhecido pela sua importância em sistemas vitais para os organismos vivos. Estes grupos fazem parte de mecanismos enzimáticos responsáveis por liberação de energia para as células. Além disso, a ligação fósforo e oxigênio, devido à sua baixa reatividade em água, é considerada uma ligação importante para a evolução dos seres vivos e diversos processos bioquímicos.<sup>67</sup>

Além disto, o grupo fosfato pode se apresentar de diversas maneiras, sendo a mais predominante a sua forma de éster.<sup>68</sup> Os ésteres fosfóricos são formados a partir da substituição do átomo de hidrogênio do ácido fosfórico por grupos aromáticos e/ou alifáticos e a classificação desses ésteres em mono-, di- e triéster é dada de acordo com o grau de substituição desses hidrogênios (FIGURA 13). Esses ésteres são conhecidos por apresentarem em sua estrutura um átomo de fósforo pentavalente que pode estar ligado a um oxigênio ( $\text{P} = \text{O}$ ) ou ao enxofre ( $\text{P} = \text{S}$ ), chamados de oxo-fosfato ou tio-fosfato. No caso dos mono- e diésteres, tratam-se de ésteres

encontrados na natureza, e no caso dos triésteres trata-se de ésteres sintéticos. Todos os substituintes são capazes de modificar a funcionalidade e características químicas desses ésteres de acordo com o sistema em que eles são utilizados, podendo alterar na reatividade desses grupos frente a outras substâncias.<sup>68-70</sup>

FIGURA 13 – ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO DOS ÉSTERES FOSFÓRICOS.



FONTE: Do autor (2019).

Entender como as reações desses grupos com diferentes compostos ocorrem é de extrema importância, não apenas para compreensão nos organismos vivos, mas para as demais aplicações em que esses grupos são utilizados. Como citado, a aplicação desses grupos na natureza é vasta, contudo, a partir deles podem ser criados diversos pesticidas tóxicos, sendo atualmente uma das suas principais aplicações.

Considerado uma das classes dos pesticidas mais perigosos, os pesticidas organofosforados são um dos mais empregados atualmente, representando uma ameaça desde as etapas de obtenção até no consumo de alimentos contaminados. Estudos recentes mostraram a ocorrência desses produtos não apenas em seres humanos, como também, em grande variedade e abundância, em águas doces, em mamíferos terrestres e aves. As consequências da exposição são alarmantes, pois organofosforados possuem mecanismo de ação projetado para afetar enzimas encontradas dentro do organismo vivo, como a acetilcolinesterase. Isto causa problemas relacionados ao sistema nervoso, como no desenvolvimento mental ou psicomotor, déficit de atenção e hiperatividade, estes últimos, mais recorrentes em crianças e podem causar até a morte dependendo do grau de intoxicação do indivíduo.<sup>71-75</sup>

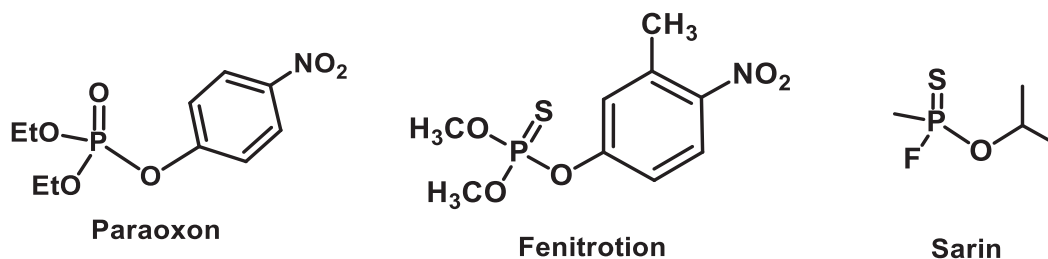
Trata-se de pesticidas usados em diversos lugares, como na América do Sul, Ásia, EUA e no Brasil. Com relação ao Brasil, sabe-se que o uso de pesticidas tem sido desenfreado, colocando o país na liderança de maior consumidor de agrotóxicos



do mundo. Este uso extensivo em parte se deve ao fato do Brasil ter uma economia fortemente baseada na agropecuária, contudo há uma grande contribuição para este cenário: a falta de políticas de controle e conscientização do uso desses químicos. Este cenário implica na necessidade de criar métodos e formas de monitoramento e destruição desses compostos, inclusive quando se trata de pesticidas da classe dos organofosforados, que possui uma toxicidade conhecida. Segundo a Organização Mundial da Saúde, são relatados aproximadamente três milhões de casos de intoxicação por agrotóxicos organofosforados por ano, resultando em aproximadamente duzentos e vinte mil mortos em todo o mundo.<sup>76,77</sup>

A FIGURA 14 ilustra alguns organofosforados usados como pesticidas (Paraoxon e Fenitrothion) e armas químicas (Sarin). Esses compostos são conhecidos pela sua alta estabilidade, ou seja, não se degradam facilmente. Devido a essa alta estabilidade esses compostos mantêm-se ativos e presentes no meio ambiente por um longo período.<sup>69,71,78</sup>

FIGURA 14 – ESTRUTURAS QUÍMICAS DE ALGUNS ORGANOFOSFORADOS TÓXICOS.



FONTE: o autor (2021).

Assim, existe a necessidade iminente de se desenvolver novas estratégias para neutralização e descontaminação desses compostos no meio ambiente, visto que uso indevido e falta de monitoramento dos estoques são fatores que agravam a contaminação por organofosforados.<sup>69,79</sup>

## 1.5 NEUTRALIZAÇÃO DE ORGANOFOSFORADOS: UMA QUESTÃO DE SEGURANÇA QUÍMICA

Diante de toda a problemática dos organofosforados, encontrar uma forma de neutralizar esses compostos é algo urgente. Têm-se como neutralização, um método de descontaminação química que pode ser realizado por hidrólise, oxidação ou reações de redução. A reação destrói a toxicidade do agente e, em alguns casos, o produto é processado em uma segunda etapa, por um incinerador industrial.<sup>80</sup> Contudo para realizar a diminuição da toxicidade desses compostos, é necessário entender como as reações de neutralização deles ocorrem, uma vez que podem ser gerados produtos com maior toxicidade.

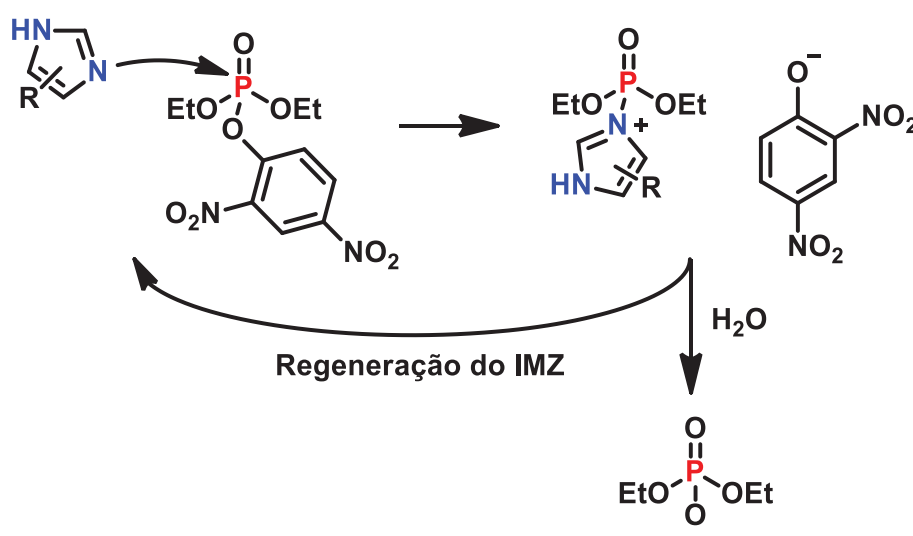
Uma forma de realizar a neutralização desses compostos é através da desfosforilação, que consiste na reação de clivagem (ou transferência do grupo fosforila) desses ésteres de fosfato e que levam a formação de produtos de menor toxicidade. Contudo, realizar a hidrólise espontânea desses compostos se torna inviável devido às propriedades de estabilidade química da ligação fosfato, por isso é necessário o uso de catalisadores para empregar nestas reações.

A catálise é uma ferramenta importante em reações que são extremamente desfavoráveis (lentas), como é o caso dos organofosforados, além de ser uma técnica considerada quimicamente verde. O catalisador é conhecido por diminuir a energia necessária para que uma determinada reação ocorra, diminuindo assim a velocidade e o tempo de vida da reação e ao final do processo, ele é recuperado, ou seja não é consumido.<sup>81</sup> A catálise pode ser empregada de forma homogênea, quando o catalisador apresenta-se na mesma fase que o meio reacional, ou heterogêneo, quando apresenta fase diferente. Em ambos os casos, é possível que ocorra a difusão dos grupos do catalisador no meio reacional, havendo uma redução no tempo de reação, que para o caso dos organofosforados, é de extrema importância, uma vez que sua reação espontânea pode levar milhares de anos para ocorrer.<sup>82</sup>

De modo geral, os catalisadores atuam nessas reações como nucleófilos que reagem com o centro eletrofílico do fosfato. Um exemplo de reações de detoxificação é utilizando reações do imidazol e seus derivados. Compostos imidazólicos são de interesse pois conseguem ser altamente reativos e ainda serem regenerados ao término da reação. Ou seja, são catalisadores proeminentes, justificando sua presença em inúmeros sítios enzimáticos.<sup>83</sup>

Na FIGURA 15, é apresentada a reação de um grupo imidazólico com um organofosforado, simulante de pesticida. Na reação, ocorre o ataque do imidazol no fósforo do centro eletrofílico, formando um intermediário tetraédrico, seguido da formação de um segundo intermediário fosforilado que é rapidamente hidrolisado, levando ao ácido correspondente e regenerando o imidazol. Ao término da reação, os produtos formados são menos tóxicos (neutralização) e o imidazol é reciclado (catalisador). Isto favorece que o imidazol seja explorado em diversos estudos para detoxificação de compostos organofosforados, utilizando suportes mais complexos como nanomateriais.<sup>84,85</sup>

FIGURA 15 – MECANISMO DE REAÇÃO ENTRE IMIDAZOL E UM ORGANOFOSFORADO.



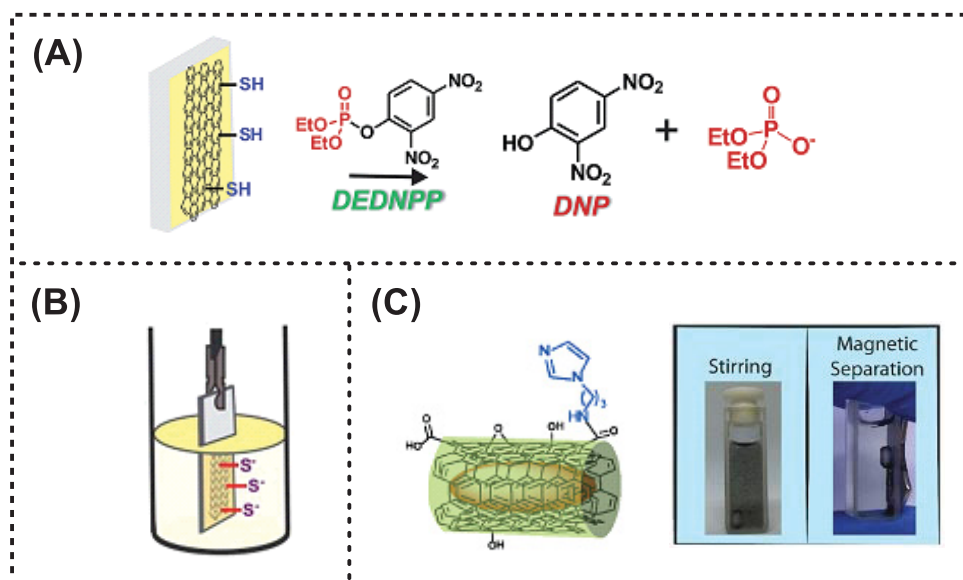
FONTE: Adaptado de referência (2011).<sup>86</sup>

No intuito de ampliar as possibilidades de aplicação e viabilizar as reações de detoxificação de organofosforados em diferentes sistemas, o uso de nanocatalisadores derivados de **GO** tem mostrado grande potencial. Esses materiais podem apresentar sinergismo, otimizando o processo ou ainda sua processabilidade pode ser facilitada. Por exemplo, o imidazol em solução aquosa é altamente solúvel, o que pode dificultar separação/reuso no final (exige etapas adicionais). Ao ancorar imidazol em um nanomaterial, o catalisador heterogêneo formado pode ser mais facilmente manuseado e reciclado, por exemplo, como pó (decantação/filtração), filme

(retirar do meio) ou com propriedades magnéticas (separação com imã). Como discutido anteriormente, a funcionalização pode oferecer uma rota promissora para a formação de nanomateriais de materiais de carbono como o **GO**. Estudos mostram que **GO** pode apresentar propriedades vantajosas para liberação de fármacos, por exemplo, quando funcionalizados com polímeros, grupos aminos e sulfônicos.<sup>59,87</sup>

Recentemente, estudos mostraram como a funcionalização do **GO** pode levar a catalisadores para reações neutralização de organofosforados. Nos trabalhos foram desenvolvidos nanomateriais do **GO** com moléculas de cisteamina<sup>28</sup> e 1-(3-aminopropil)imidazol (API)<sup>29</sup> por meio de ligações amídicas estáveis através dos sítios de ácidos carboxílicos. Esses materiais com grupos com potencial nucleofílico na superfície do **GO** mostraram-se eficiente para atuar como nanocatalisadores para reações de desfosforilação em fase heterogênea. Na FIGURA 16 estão ilustrados alguns nanomateriais sintetizados para detoxificação de organofosforados. Na FIGURA 16A está representado a aplicação de um nanomaterial baseado em **GO** funcionalizado com grupos tióis na detoxificação de um organofosforado. Na FIGURA 16B o mesmo material está apresentado na forma de filme fino, aumentando a área superficial do nanocatalisador, facilitando o contato dele com o organofosforado, além de viabilizar sua separação. Na FIGURA 16C está ilustrado um nanomaterial baseado em nanotubo de carbono funcionalizado com API, o qual possui propriedades magnéticas interessantes para separação do nanocatalisador do meio reacional.<sup>66,68</sup>

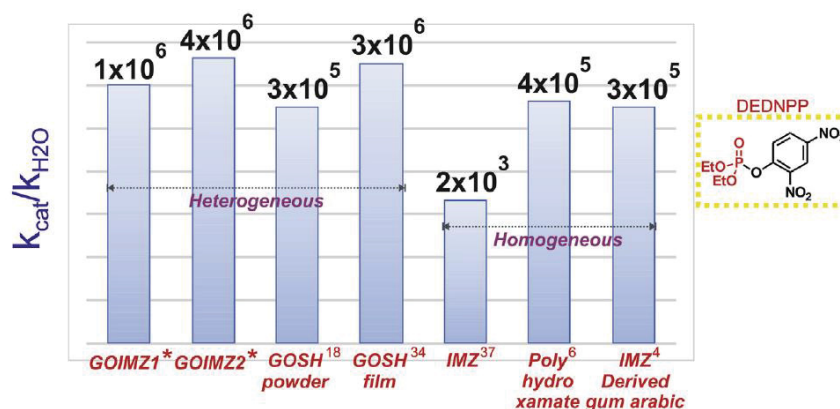
FIGURA 16 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DE NANOCATALISADORES DE (A) GO FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS TIÓIS APLICADOS EM UMA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO (B) GO FUNCIONALIZADO COM GRUPOS TIÓIS EM FILME FINOS E (C) NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM API COM PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.



Fonte: adaptado das referências.<sup>50,51</sup>

Na FIGURA 17 são apresentados os incrementos catalíticos de alguns materiais na desfosforilação do organofosforado dietil 2,4 dinitrofenilfosfato (DEDNPP), um simulante de pesticida. Observa-se que os catalisadores heterogêneos se destacam por possuírem um alto incremento catalítico quando comparados aos homogêneos. Inclusive, para os nanomateriais de **GO** funcionalizados com imidazol, os valores de incremento são bem maiores que o imidazol sozinho. Nanomateriais baseados no **GO** com grupos tióis funcionalizados são comparados na forma de pó e filme fino, sendo na forma de filme fino com maior incremento catalítico. Isto confirma o potencial desses nanomateriais baseados em **GO** para formação de nanocatalisadores na detoxificação de organofosforados, algo importante para o desenvolvimento de ferramentas eficientes para controle desses agentes químicos.

FIGURA 17 – INCREMENTOS CATALÍTICOS PARA DIFERENTES NANOMATERIAIS EM REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO COM ORGANOFSFORADO.



FONTE: Adaptado da referência.<sup>88</sup>

Além da eficiência da reação, o material mostrou-se propício para remoção do meio reacional no final da reação, podendo ser removido por filtração e reciclado, mantendo a sua atividade catalítica. Essa reação segue o mecanismo análogo da FIGURA 15 em que um grupo nucleofílico ataca o organofosforado DEDNPP e libera um produto menos tóxico.

## 1.6 JUSTIFICATIVA

Este projeto vem a complementar as pesquisas da área de funcionalização do GO, com uma proposta de funcionalização direcionada dos grupos oxigenados e bifuncionalização em grupos de interesse, focando numa aplicação específica: neutralização de organofosforados. Vale ressaltar que se trata de uma proposta inédita, visto que poucos estudos conseguem estrategicamente funcionalizar os grupos oxigenados do **GO**. Além disto, a proposta de combinar grupos diferentes no **GO** e que, por sua vez, estes grupos estejam localizados em grupos oxigenados diferentes, também é algo pouco explorado dentro da literatura.

Nesse trabalho, foram utilizados os grupos nucleofílicos imidazol e cisteamina, conhecidos pela alta reatividade com organofosforados. Assim, foi foco ancorá-los estrategicamente nos grupos oxigenados do **GO**, explorando funcionalizações inéditas, visando o controle da síntese e modificação seletiva dos grupos oxigenados da superfície do **GO**, como por exemplo, a funcionalização de grupos epóxidos e ácidos carboxílicos. A escolha dos grupos nucleófilos foi também bioinspirado no sítio enzimático das cisteíno proteases, que possuem um grupo tiol (cisteína) e outro grupo imidazol (histidina) atuando em sinergismo: catálise nucleofílica do tiol assistida por uma catálise básica do imidazol.

A funcionalização seletiva tem como alvo, também, explorar possíveis efeitos cooperativos entre os grupos funcionalizantes. Como por exemplo, efeitos de vizinhança (como efeitos de atração), que podem impactar no sinergismo entre esses grupos ancorados. Sendo assim, tais nanomateriais podem ser capazes de adquirir atividade catalítica potencializadas, visto que quando funcionalizados são bastante reativos. Visa-se ainda intensificar o desempenho catalítico desses nanomateriais com os grupos ancorados, e utilizá-los em reações de neutralização com pesticidas organofosforados.

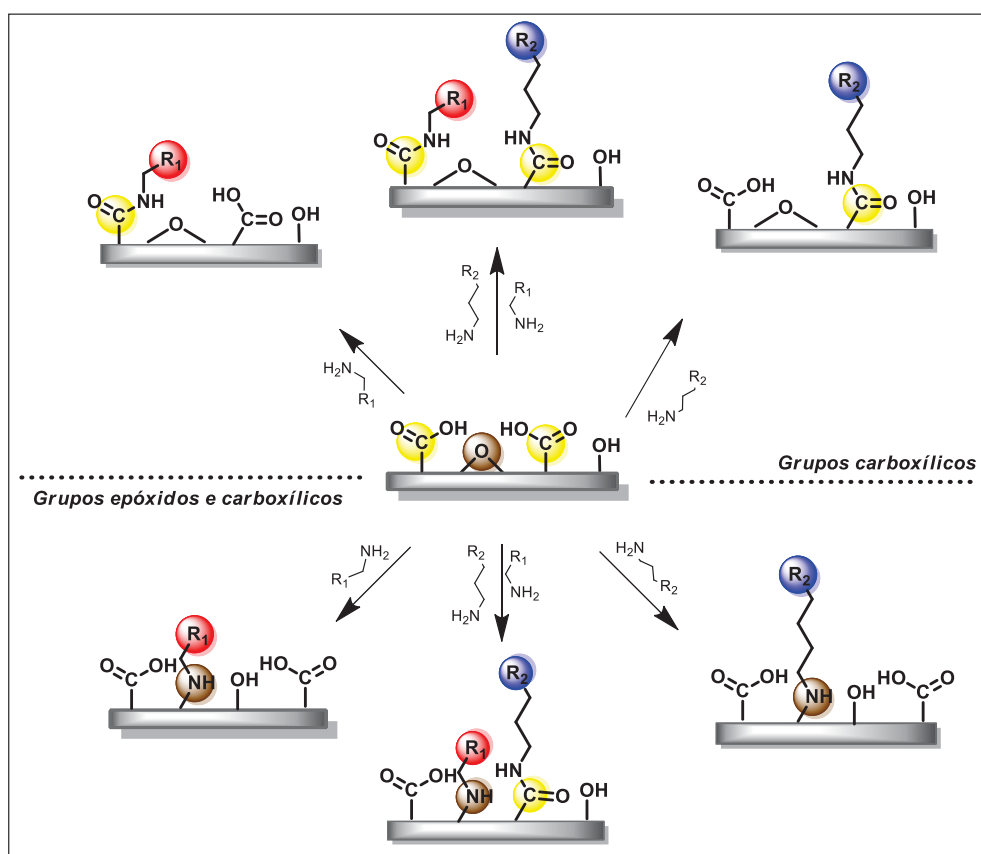


## 1.7 OBJETIVOS

### 1.7.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho foi obter nanocatalisadores baseados em **GO** funcionalizado com grupos nucleofílicos (cisteamina e derivado de imidazol), com o intuito de explorar diferentes grupamentos oxigenados do **GO** (como ácidos carboxílicos e epóxidos), e a mono- e bifuncionalização (FIGURA 18). Por fim, a atividade catalítica desses nanocatalisadores foi analisada frente à degradação de organofosforados, análogos de pesticidas.

FIGURA 18 – PROPOSTA DA SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS



FONTE: o autor (2021).

### 1.7.2 Objetivos específicos

Para que o objetivo geral seja atingido, têm-se as seguintes estratégias:

- Funcionalizar as amostras do **GO** com grupos cisteamina e derivado de imidazol pelos ácidos carboxílicos do **GO** via ligação covalente.
- Funcionalizar as amostras do **GO** com grupos cisteamina e derivado de imidazol pelos grupos epóxidos do **GO** via novas metodologias desenvolvidas.
- Variar parâmetros de funcionalização, tais como tempo reacional, temperatura e pH.
- Combinar diferentes grupos funcionalizantes na mesma superfície do **GO**, utilizando os sítios de ácidos carboxílicos e epóxidos.
- Realizar a caracterização dos nanomateriais obtidos por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho, espectroscopia visível e ultravioleta, espectroscopia Raman, espectroscopia fotoelétrons de raio X, difração de raios X e análises termogravimétricas.
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais preparados em reações com organofosforados tóxicos.
- Avaliar a reutilização dos catalisadores funcionalizados.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 REAGENTES

O grafite para a obtenção do **GO** foi adquirido da empresa Nacional de Grafite (graflake 99580) com pureza de 99,84%, e oxidado utilizando os reagentes  $\text{NaNO}_3$  (Vetec),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Biotec, 95-98%),  $\text{KMnO}_4$  (Synth) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Neon, 30 %). Para a etapa de funcionalização foram utilizados os reagentes: etanol (Vetec),  $\text{NaOH}$  (Sigma-Aldrich), N-hidroxisuccinimida (NHS), 1-Etil-3-(3-Dimetilaminopropil)-N-Etilcarbodiimida (EDC), cloridrato de cisteamina (CA) (Sigma-Aldrich, 98%) e 1-(3-aminopropil) imidazol (API) (Sigma-Aldrich, 98%). O DEDNPP foi sintetizado pelo nosso Grupo seguindo metodologia descrita em literatura.<sup>89</sup>

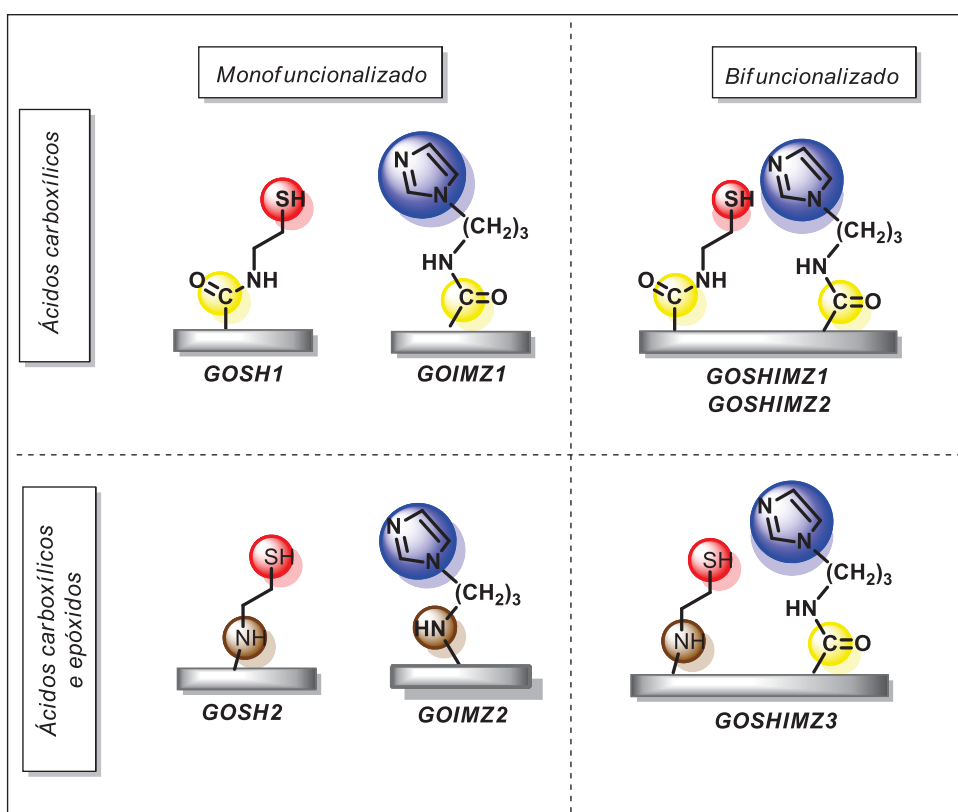
### 2.2 PREPARAÇÃO DA DISPERSÃO DO **GO**

Para obtenção do **GO** foi utilizado o método de Hummers modificado,<sup>90</sup> primeiramente foi preparado o óxido de grafite ( $\text{GrO}$ ). Para tal, foram adicionados 2 g de grafite e 1 g de  $\text{NaNO}_3$  em um balão de 500 mL contendo 46 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (p.a.), a mistura foi mantida durante 15 minutos em agitação magnética e banho de gelo. No decorrer da agitação vigorosa foram adicionados 6 g de  $\text{KMnO}_4$  vagarosamente ao sistema. Manteve-se a mistura por mais 75 min sob agitação magnética. A seguir, 92 mL de água destilada foram adicionados e a agitação mantida durante 10 min. Subsequentemente, foram adicionados mais 280 mL água destilada em ebulição. Para finalizar, foram adicionados 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) à solução resultante e mantida em agitação magnética durante 30 min. A seguir foi realizada a lavagem da dispersão final com uma solução de  $\text{HCl}$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e com água destilada até a obtenção do pH 7. O sólido obtido foi filtrado e secado à  $60^\circ\text{C}$ , em estufa, por 24 h. Para a obtenção da dispersão do **GO**, uma solução de  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$  ( $\text{GO}/\text{água}$ ) foi dispersada em um banho de ultrassom (Unique, 37 KHz) durante 90 minutos, colocada em repouso para a decantação durante a noite e para finalizar centrifugada durante 1,5 h a 3000 rpm para a retirada do sobrenadante. Após centrifugação a solução final do **GO** foi obtida. A oxidação está representada na FIGURA 4.<sup>90,91</sup>

## 2.3 PREPARAÇÃO DOS NANOMATERIAIS DO **GO** FUNCIONALIZADOS

Neste trabalho, serão apresentados os resultados de funcionalização do **GO** com os grupos CA e API, os quais foram realizados via mono e bifuncionalização. Para os monofuncionalizados foram utilizadas as rotas via grupos carboxílicos ou via grupos epóxidos. Para os bifuncionalizados utilizou-se via grupos carboxílicos ou via a combinação dos grupos carboxílicos e epóxidos (FIGURA 19). Os nanomateriais otimizados foram nomeados como: **GOSH1**, **GOSH2**, **GOIMZ1**, **GOIMZ2**, **GOSHIMZ1**, **GOSHIMZ2** e **GOSHIMZ3**, os quais foram caracterizados e aplicados. Além desses, foram obtidos outros 12 nanomateriais com diversas condições experimentais até obtenção da metodologia adequada.

FIGURA 19 – ESTRUTURA DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS.

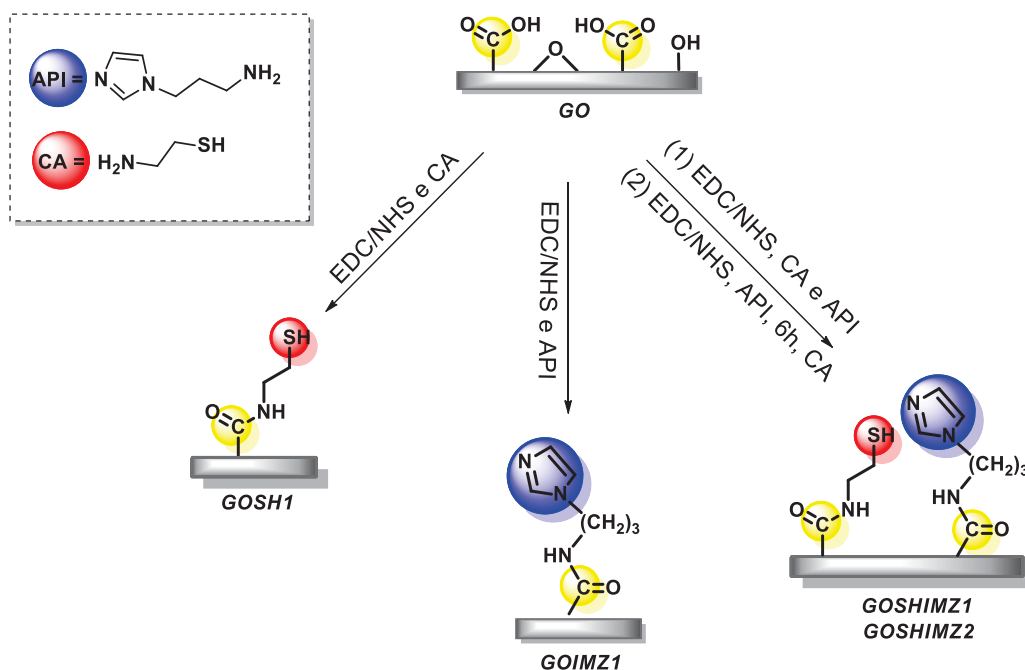


FONTE: o autor (2021).

### 2.3.1 FUNCIONALIZAÇÃO VIA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

A síntese do **GO** funcionalizado via ácidos carboxílicos foi realizada utilizando o método EDC/NHS.<sup>92</sup> Foi adicionado 0,68 g de NHS (5,91 mmol) e 1,14 g de EDC (5,94 mmol) a uma dispersão aquosa do **GO** (20 mL), a qual foi mantida em agitação durante 1 h sob banho de gelo e 1 h à temperatura ambiente. Em seguida, os funcionalizantes foram adicionados. Para o **GOSH1** foi adicionado 0,50 g de CA (4,4 mmol),<sup>50</sup> enquanto que para o **GOIMZ1** foi adicionado de 376  $\mu$ L de API (3 mmol).<sup>88</sup> Para os materiais bifuncionalizados foram realizadas duas condições diferentes de adição dos funcionalizantes: (1) adição simultânea 0,25 g de CA (2,2 mmol) e 188  $\mu$ L de API (1,5 mmol) para o **GOSHIMZ1** e (2) adição inicialmente de 188  $\mu$ L de API (1,5 mmol) e após 6h adição de 0,25 g de CA (2,2 mmol) para o **GOSHIMZ2**. O sistema foi deixado sob agitação durante a noite. O sólido resultante foi separado por filtração, lavado com água Milli-Q e seco à 50°C. As reações estão representadas na (FIGURA 20).

FIGURA 20 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS VIA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.



FONTE: o autor (2021).

### 2.3.2 FUNCIONALIZAÇÃO VIA EPÓXIDOS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

A síntese do **GO** funcionalizado via grupos epóxidos foi realizada por uma metodologia inédita, desenvolvida neste trabalho, baseada na utilização de nucleófilos fortes (como aminas) para a abertura de anéis epóxidos.<sup>57</sup> Para obtenção do **GOSH2** (FIGURA 21) o procedimento utilizado foi o seguinte: adicionou-se 0,50 g de CA (4,4 mmol) em uma dispersão aquosa do **GO** (20 mL). Após solubilização foi ajustado o pH da dispersão com NaOH (4 mol/L) até o pH 10.

Outras 8 sínteses foram realizadas a fim de otimizar as condições reacionais. As condições experimentais utilizadas para estes nanomateriais estão resumidas na TABELA 3, nomeados de **GOSH3**, **GOSH4**, **GOSH5**, **GOSH6**, **GOSH7**, **GOSH8**, **GOSH9** e **GOSH10**.

TABELA 3 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS SÍNTESES DO **GOSH** VIA EPÓXIDOS.

Número de experimentos	Nomenclatura	pH	Solvente	Tempo	Quantidade de CA
1	<b>GOSH2</b>	10	Água	48 h	4,4 mmol
2	<b>GOSH3</b>	10	Etanol	48 h	4,4 mmol
3	<b>GOSH4</b>	10	Etanol	24 h	4,4 mmol
4	<b>GOSH5</b>	10	Água	24 h	4,4 mmol
5	<b>GOSH6</b>	9	Água	24 h	2,2 mmol
6	<b>GOSH7</b>	9	Água	48 h	2,2 mmol
7	<b>GOSH8</b>	9	Etanol	24 h	2,2 mmol
8	<b>GOSH9</b>	9	Etanol	48h	2,2 mmol
9	<b>GOSH10</b>	4	Etanol	48 h	2,2 mmol

Para obter **GOIMZ** via epóxidos (FIGURA 21) foi preparada uma solução de 10 mL de API em água utilizando 188 µL ou 376 µL de API (1,5 mmol ou 3 mmol). Foi

ajustado o pH desta solução com NaOH (4 mol.L<sup>-1</sup>) até o pH desejado. Em seguida a solução foi adicionada lentamente na dispersão aquosa do **GO** (20 mL). As reações foram deixadas sob agitação, em seguida, filtradas, lavadas e secas à 50 °C. Foram realizados experimentos variando o pH e a quantidade de API para avaliar o potencial de funcionalização da síntese. Na TABELA 4 são apresentadas as condições experimentais especificadas.

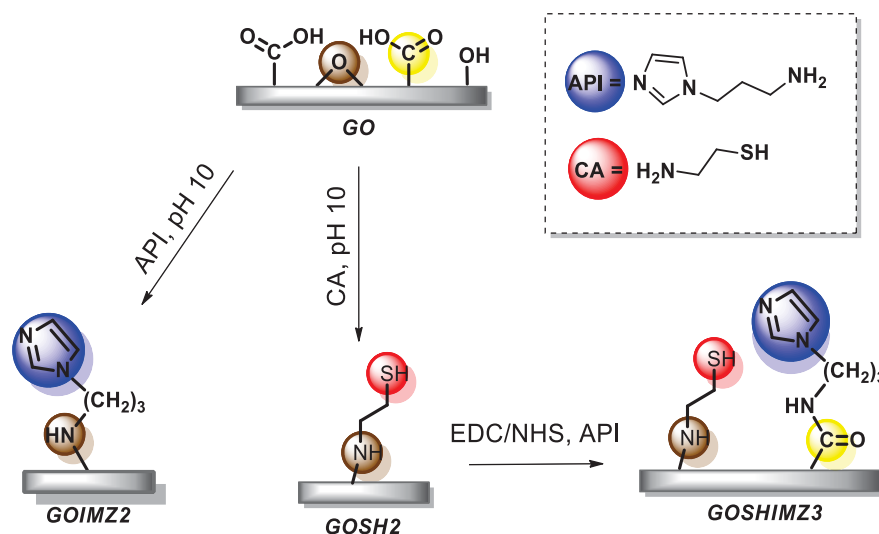
TABELA 4 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS SÍNTESES DO **GOIMZ** VIA EPÓXIDOS.

Número de experimentos	Nomenclatura	pH	Solvente	Tempo	Quantidade de API
1	<b>GOIMZ2</b>	9	Água	48 h	1,5 mmol
2	<b>GOIMZ3</b>	10	Água	48 h	1,5 mmol
3	<b>GOIMZ4</b>	10	Água	48 h	4,4 mmol

Para obtenção do nanomaterial **GOSHIMZ3**, foram realizadas duas etapas: a primeira constitui-se da obtenção do **GOSH2**. Em seguida, 2 mg do **GOSH2** foi redisperso, sob agitação magnética e ultrassom, em 20 mL de água Milli-Q por 24h. Posteriormente foi realizada a funcionalização com o API, como segunda etapa. Nesta etapa, foi utilizada a metodologia com EDC/NHS para modificação dos ácidos carboxílicos.<sup>92</sup> Foi utilizada 0,68 g de NHS (5,91 mmol) e 1,14 g de EDC (5,94 mmol), a qual foi mantida em agitação durante 1h sob banho de gelo e 1h à temperatura ambiente, em seguida foi adicionado 188 µL de API (1,5 mmol). Após a adição, o sistema foi deixado sob agitação durante a noite. O sólido resultante foi separado por filtração, lavado com água Milli-Q e seco à 50°C. As reações estão representadas na FIGURA 21.



FIGURA 21 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS VIA GRUPOS EPÓXIDOS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.



FONTE: o autor (2021).

## 2.4 ESTUDO CATALÍTICO COM ORGANOFOSFORADOS

O potencial catalítico de alguns nanomateriais selecionados (**GOSH1**, **GOSH2**, **GOIMZ1**, **GOIMZ2**, **GOSHIMZ1**, **GOSHIMZ2** e **GOSHIMZ3**) foi analisado através de estudos cinéticos por espectroscopia UV-Vis no espectrofotômetro Shimadzu modelo UV2450 e Agilent modelo Cary 60 UV-Vis. As reações foram monitoradas pela formação em 400 nm do 2,4-dinitrofenol (DNP) resultante da reação de desfosforilação do DEDNPP (dietil 2,4-dinitrofenil fosfato). A reação foi realizada em uma cubeta de quartzo (1 cm de caminho ótico) de 3 mL, onde foi adicionado aproximadamente 2 mg do nanomaterial, acrescentou-se 3 mL de solução tampão pH = 8,5 e o sistema foi mantido sob agitação controlada (1000 rpm) à 21°C. A reação deu-se início com a adição de 10 µL de uma solução estoque de DEDNPP ( $6 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> em acetonitrila mantidas em freezer), resultando em concentrações finais de  $6 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Periodicamente, a solução, após decantação, era medida por UV-vis. As curvas de absorbância versus tempo seguiram perfil de pseudo-primeira ordem (nucleófilo em excesso), resultando em constantes de pseudo-primeira ordem,  $k_{obs}$ . Os valores de  $k_{obs}$  foram obtidos a partir de dados de absorbância versus tempo com a equação de velocidade de primeira ordem em relação aos produtos combinadas com a lei de Lambert-Beer (Dedução em anexo). As regressões não-lineares foram

realizadas com o programa Origin 2018, nas quais foram obtidos coeficientes de correlações satisfatórios, próximo de 0,99.

## 2.5 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

### 2.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Análises de TGA foram realizadas em um aparelho TA instruments modelo SDT Q600 no Departamento de Química UFPR. As análises foram realizadas, com uma atmosfera de ar sintético. A rampa utilizada foi de 10°C/min até 70°, seguida de uma isoterma por 60 minutos e após uma taxa de aquecimento de 5°C/min, variando a temperatura de 70 °C à 1000°C.

### 2.5.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Departamento de Química UFPR em equipamento Bruker INVENIO-R com acessório ATR, utilizando purga de nitrogênio, na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Foi utilizado também o espectrofotômetro FTIR Bomem com método de preparo com pastilhas de KBr seco em mufla por 12 h à 600°C. Os espectros foram obtidos com 64 aquisições.

### 2.5.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no Departamento de Química UFPR com um espectrofotômetro Renishaw, utilizando os lasers de excitação de 632,8 (vermelho) e 514,5 nm (verde) e com as amostras na forma de pó. Foram feitas em torno de 10 a 20 aquisições para cada amostra, com intensidade do laser (480  $\mu\text{W}$ ) de 25%. Foi obtido valores de  $I_D/I_G$  com base em cálculos da média das áreas integradas sob as curvas de pelo menos 5 espectros Raman para cada amostra, que foram obtidos pela deconvolução Lorentziana das bandas correspondentes.

#### 2.5.4 Espectroscopia fotoelétrons de raio X (XPS)

Os espectros XPS foram adquiridos na Universidade Federal do Rio de Janeiro pela Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Luiza Rocco utilizando o espectrômetro ESCALAB 250Xi da Thermo Scientific. Utilizou-se um analisador de energia de elétrons hemisférico operando com energia de passagem constante de 100 eV e 25 eV para o espectro survey e espectros de alta resolução, respectivamente. A fonte de elétrons consistiu em um feixe difuso de elétrons de baixa energia e íons de Ar<sup>+</sup>. A energia de excitação monocromática Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV) com tamanho do feixe de raios X de 650  $\mu$ m foi usada para as medidas de XPS. Para o tratamento de dados foi utilizado o software Thermo Scientific Advantage (versão 5.87), no qual as desconvoluções foram feitas por combinação linear de formas de linhas Gaussianas e Lorentzianas para selecionar o ajuste de espectros, enquanto a função Shirley foi usada para correção de fundo. Para todos os espectros, a calibração da energia de ligação foi realizada usando a linha Au (4f<sub>5/2</sub>) a 84,0 eV.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho explora a funcionalização do **GO** com grupos tiol e imidazol utilizando diferentes reações e focando tanto na monofuncionalização quanto na bifuncionalização. Foi realizada a funcionalização com API ou CA nos ácidos carboxílicos, e em seguida, o mesmo foi realizado para os grupos epóxidos. Para a funcionalização destes grupos nos ácidos carboxílicos espera-se que eles estejam posicionados nas bordas das folhas de **GO**, enquanto quando funcionalizados nos epóxidos estejam em regiões centrais. Essa etapa de funcionalização individual de cada grupo foi chamada de monofuncionalização.

Foi explorada também a combinação destes grupos na superfície do **GO**. Para isto, foram ancorados simultaneamente, a CA e o API, apenas nos ácidos carboxílicos e, também, combinando os ácidos carboxílicos e epóxidos. Isto foi realizado a fim de se obter nanomateriais com dois grupos diferentes posicionados em diferentes locais do **GO**. Destaca-se que não foi possível ancorar simultaneamente nos sítios de epóxido, pois o API não reagiu por essa rota (*vide TGA*). A funcionalização combinada de cada grupo foi chamada de bifuncionalização.

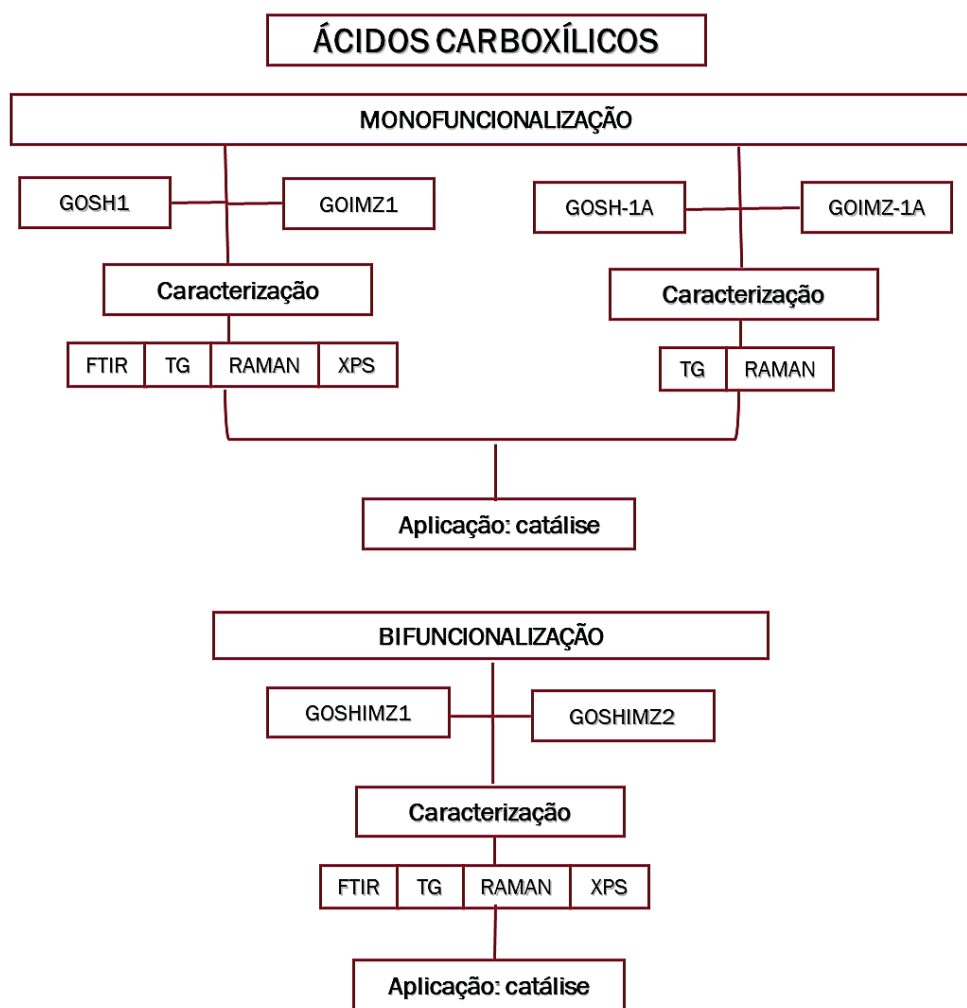
A estratégia utilizada para a monofuncionalização e bifuncionalização objetivou uma distribuição controlada da CA e API nos grupos oxigenados da rede do **GO**. A seguir, procurou-se entender a relação entre as posições dos grupos e as propriedades catalíticas do material nas reações de neutralização de organofosforados, e os efeitos dessa relação. Dentre estes efeitos estão o de vizinhança e borda, que podem influenciar diretamente na catálise, além de efeitos de adsorção dos grupos organofosforados na superfície do **GO**, o que pode potencializar a catálise quando estes grupos são posicionados em regiões diferentes. Destaca-se que a funcionalização nos epóxidos com os grupos propostos e todas as bifuncionalizações são inéditas e ainda não reportadas na literatura.

Todas as estruturas dos materiais obtidos estão esquematizadas na FIGURA 19. Além das ilustradas foram obtidos mais 12 nanomateriais para desenvolvimento das metodologias otimizadas, totalizando 19 nanomateriais obtidos no trabalho. Na TABELA 3 e TABELA 4 estão detalhadas todas as condições experimentais variadas, como pH, tempo, concentração e solventes, e a partir delas escolhidas as condições mais promissoras para todas as caracterizações e aplicação em catálise. Dessa forma, nem todas essas amostras foram caracterizadas por todas as técnicas nem aplicados na catálise. Optou-se em utilizar a técnica de TG para avaliar quais amostras seriam mais promissoras, uma vez que é possível obter o grau de funcionalização a partir desta técnica. Após, as amostras escolhidas foram caracterizadas pelas demais técnicas e avaliadas como nanocatalisadores. Destaca-se que foram realizadas análises de Difração de Raio-X (DRX) (apenas para GrO e GO, em anexo), que sugerem a propriedade nanométrica dos nanocatalisadores. Os picos característicos do GO foram observados e espera-se que os demais nanomateriais funcionalizados apresentem a mesma propriedade, conforme estudos anteriores.<sup>93</sup>

Para auxiliar na compreensão do trabalho, a FIGURA 22 mostra o esquema representativo das amostras obtidas via ácidos carboxílicos com as respectivas etapas de caracterização e aplicação. Para os nanomateriais monofuncionalizados **GOSH1** e **GOIMZ2** foram realizadas todas as caracterizações (FTIR, XPS, RAMAN e TG), contudo para o nanomateriais GOSH-1A e GOIMZ-1A foram realizadas as caracterizações de RAMAN e TG. Estas amostras diferem na quantidade de funcionalizante usado, que nestes casos foram metade da quantidade dos materiais **GOSH1** e **GOIMZ1**. Para os bifuncionalizados **GOSHIMZ1** e **GOSHIMZ2** foram realizadas também todas as caracterizações (FTIR, XPS, RAMAN e TG). Para todas

essas amostras (mono e bifuncionalizadas) foram feitas as aplicações catalíticas com DEDNPP.

FIGURA 22 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS NANOMATERIAIS OBTIDOS VIA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COM AS RESPECTIVAS ETAPAS DE CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA.

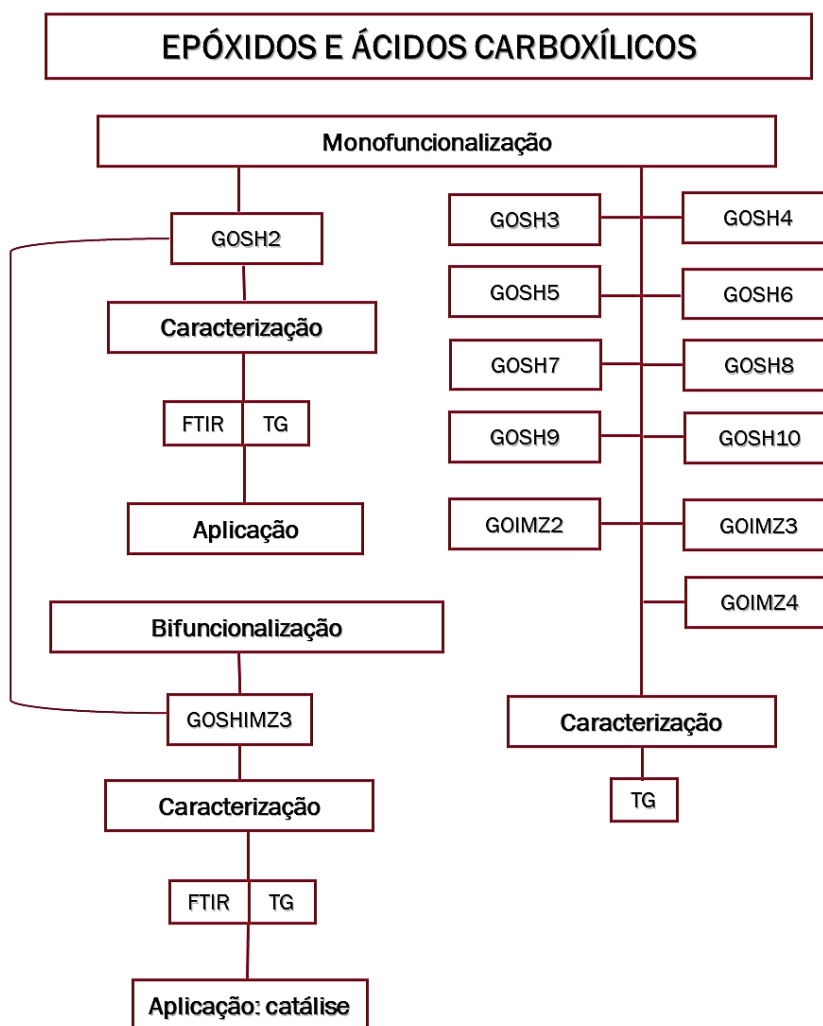


Fonte: o autor (2021).

Na FIGURA 23 consta o esquema representativo das amostras obtidas via epóxidos e ácidos carboxílicos com as respectivas etapas de caracterização e aplicação. Para os nanomateriais monofuncionalizados **GOSH3**, **GOSH4**, **GOSH5**, **GOSH6**, **GOSH7**, **GOSH8**, **GOSH9**, **GOSH10**, **GOIMZ2**, **GOIMZ3** e **GOIMZ4** foram realizadas apenas a caracterização de TG, a qual é necessária para obter o grau de funcionalização dessas amostras e a partir deste dado, aprimorar qual rota melhor para etapas seguintes. Para a monofuncionalizada **GOSH2** foi realizada o FTIR e TG,

e posteriormente a aplicação catalítica. Para o bifuncionalizado **GOSHIMZ3** também foi realizada a caracterização de FTIR e TG e a aplicação catalítica.

FIGURA 23 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS NANOMATERIAIS OBTIDOS VIA EPÓXIDOS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COM AS RESPECTIVAS ETAPAS DE CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA.



Fonte: o autor (2021).

A discussão dos resultados será dividida em três tópicos: primeiramente será discutido os resultados obtidos com o **GO** funcionalizados apenas com ácidos carboxílicos, depois do **GO** funcionalizados nos ácidos carboxílicos e epóxidos e por fim os resultados da catálise.

### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS VIA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Inicialmente, buscou-se explorar a funcionalização (mono e bifuncionalizado) nos sítios de ácidos carboxílicos do **GO**. Tal funcionalização é fundamentada na ativação dos grupos carboxila da superfície do **GO**, seguida da formação de um intermediário estável para ataque nucleofílico.<sup>63</sup> Destaca-se que o método de síntese dos materiais funcionalizados de **GOSH1** e **GOIMZ1** já foi realizado por nosso grupo,<sup>88,92</sup> contudo neste caso foram alteradas as quantidades de CA e API utilizadas, aumentando a concentração do funcionalizante. Portanto, isto altera as propriedades do material, como reatividade e grau de funcionalização. Este método consiste no uso de reagentes de acoplamento para ativação da carbonila, EDC/NHS. As sínteses dos materiais bifuncionalizados de **GOSHIMZ1** e **GOSHIMZ2** são inéditas e se espera que esses materiais contenham grupos funcionais diferentes (imidazol e tiol) ligados pelos sítios de ácidos carboxílicos, mas em diferentes proporções devido às diferenças nas condições experimentais. Ressalta-se que para a síntese do **GOSHIMZ2**, a sequência de adição dos funcionalizantes (API primeiro e após CA) é baseada nos valores de  $pK_{aH}$  do grupo  $NH_2$  de cada espécie, no qual para o  $pK_{aH}$  do  $NH_2$  da CA o valor é de aproximadamente 10,55, enquanto do API é 9,5. Portanto a CA tem caráter mais nucleofílico. Desta forma, o ataque pela CA é preferencial e para que não ocorresse a predominância deste, foi adicionado o API primeiro.<sup>94</sup>

Na FIGURA 24 são apresentados os espectros de infravermelho por ATR referentes aos materiais obtidos, bem como do **GO**, os quais apresentam comportamentos distintos. A FIGURA 24A apresenta o espectro completo ( $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ), enquanto a FIGURA 24B apresenta os espectros para a região de  $2000$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  afim de melhor a visualização das bandas de baixa intensidade desta região. No espectro referente ao **GO** verifica-se as principais bandas relacionadas a um material carbonáceo com uma superfície oxigenada, como as bandas de estiramento ácido carboxílico  $\nu(COOH)$  em  $1732\text{ cm}^{-1}$ , de estiramento de hidroxil  $\nu(OH)$  em  $3240\text{ cm}^{-1}$  e bandas de deformação angular terciária de  $\delta(C-OH)$  em  $1393\text{ cm}^{-1}$ . Também se verificam bandas de grupos epóxidos, que podem variar entre  $1037\text{ cm}^{-1}$  e  $1285\text{ cm}^{-1}$ . Para o **GO** sintetizado estas bandas estão localizadas em  $1027\text{ cm}^{-1}$  para alcóxi  $\nu(C-O)$  e em  $1166\text{ cm}^{-1}$  para epóxi  $\nu(C-O-C)$ .<sup>50,93</sup>



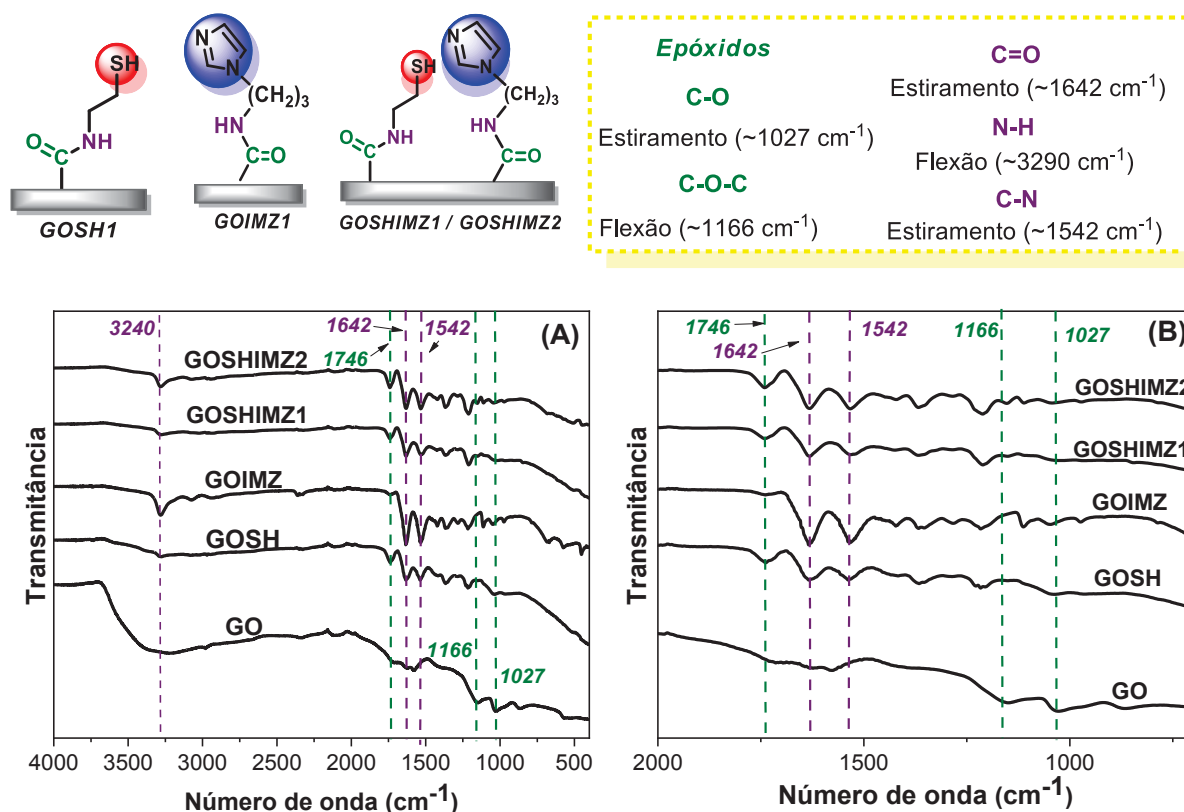
Após a funcionalização, observa-se que ocorreu alteração nas bandas referentes aos grupos oxigenados e surgimento de novas. Para os nanomateriais monofuncionalizados observa-se a presença de bandas em  $3285\text{ cm}^{-1}$  de flexão  $\delta(\text{N-H})$ , que para o nanomaterial **GOIMZ1** é mais acentuada que para o **GOSH1**. Para ambas a banda de hidroxila  $\nu(\text{OH})$  em  $3240\text{ cm}^{-1}$  diminui significativamente, apresentando-se apenas com fraca intensidade para o **GOSH1**. Nos dois nanomateriais também está presente a banda de  $\nu(\text{C-N})$  desacoplado, em  $1537\text{ cm}^{-1}$  para **GOSH1** e em  $1536\text{ cm}^{-1}$  em **GOIMZ1**, além da presença da banda estiramento  $\nu(\text{C=O})$  de amida em  $1632\text{ cm}^{-1}$  (para **GOSH1**) e  $1627\text{ cm}^{-1}$  (**GOIMZ1**). Para as bandas da região epóxidos é notado uma alteração na região dessas bandas entre o **GO** e os nanomateriais **GOSH1** e **GOIMZ1**. Para o **GO** as bandas epóxidos aparecem em:  $1166\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O-C})$  e em  $1027\text{ cm}^{-1}$  estiramento  $\nu(\text{C-O})$ , enquanto para o **GOSH1** essas bandas deslocam para  $1210\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O-C})$  e  $1044\text{ cm}^{-1}$  estiramento  $\nu(\text{C-O})$ . Para o **GOIMZ1** a mudança é mais significativa uma vez que, além das bandas em  $1215\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-O-C})$  e  $1048\text{ cm}^{-1}$  estiramento  $\nu(\text{C-O})$ , verifica-se a banda de  $\nu(\text{C-O-C})$  assimétrico em  $963\text{ cm}^{-1}$ .<sup>93,95</sup>

Para os espectros dos nanomateriais bifuncionalizados verifica-se a presença das bandas de flexão  $\delta(\text{N-H})$  mais intensas que para os nanomateriais monofuncionalizados. Para o bifuncionalizado **GOSHIMZ1** este valor aparece em  $3285\text{ cm}^{-1}$  e para **GOSHIMZ2**  $3276\text{ cm}^{-1}$ . Para os estiramentos  $\nu(\text{C=O})$  do grupo COOH (ácidos carboxílicos) também se verifica uma maior intensidade, que são apresentadas em  $1746\text{ cm}^{-1}$  para os dois bifuncionalizados. As bandas referentes as estiramento  $\nu(\text{C=O})$  e  $\delta(\text{N-H})$  de amidas surgem em  $1641\text{ cm}^{-1}$  e  $1533\text{ cm}^{-1}$  em **GOSHIMZ1**, respectivamente, e em  $1634\text{ cm}^{-1}$  e  $1530\text{ cm}^{-1}$  para **GOSHIMZ2**, respectivamente. Ainda sobre essas bandas observa-se uma maior intensidade para o bifuncionalizado **GOSHIMZ2**. Na região dos epóxidos também é verificada uma diferença entre os dois bifuncionalizados, no qual para o **GOSHIMZ1** nota-se as bandas em  $1208\text{ cm}^{-1}$  de  $\nu(\text{C-O-C})$  e  $1037\text{ cm}^{-1}$  de estiramento  $\nu(\text{C-O})$ , enquanto que para **GOSHIMZ2**, além das bandas de  $\nu(\text{C-O-C})$  em  $1208\text{ cm}^{-1}$  e de estiramento  $\nu(\text{C-O})$  em  $1048\text{ cm}^{-1}$ , também verifica-se a banda de  $\nu(\text{C-O-C})$  assimétrico em  $971\text{ cm}^{-1}$ .<sup>93,90</sup>

Também para as amostras **GOIMZ1**, **GOSHIMZ1** e **GOSHIMZ2** é possível verificar bandas do anel imidazólico presente no nanomaterial, tais como em  $3376\text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup> da ligação  $\nu(\text{N-H})$  mais acentuada que demais amostras, além de bandas de estiramento  $\nu(\text{C-N})$  entre  $1361$  e  $1425\text{ cm}^{-1}$ .<sup>96</sup> Vale destacar por meio do FTIR não é possível verificar diferenças entre o nanomaterial mono e bifuncionalizados, visto que se trata da formação das mesmas ligações formadas. De qualquer forma, as análises de FTIR puderem dar os primeiros indicativos do sucesso da funcionalização: formação da amida. As análises FTIR (em anexo) também foram realizadas utilizando pastilha de KBr e foram verificadas as mesmas informações, que por ATR ficaram mais evidentes. A presença de todas essas bandas citadas nos espectros (monofuncionalizados e bifuncionalizados) são importantes para confirmar a funcionalização pela formação de ligação amídica como ilustrado na FIGURA 24.

FIGURA 24 – ESPECTROS FTIR OBTIDO POR ATR EM (A) DE TODO ESPECTRO E (B) ENTRE  $2000$  E  $700\text{ cm}^{-1}$  DO **GO**, **GOSH1**, **GOIMZ1**, **GOSHIMZ1** e **GOSHIMZ2**.



FONTE: o autor (2021).

Na FIGURA 25A e B são apresentadas as curvas obtidas por análise térmica das amostras **GO**, **GOSH1**, **GOIMZ1**, **GOSHIMZ1** e **GOSHIMZ2**. Para otimizar os experimentos, foram testados quatros diferentes métodos (em anexo). A variação dos

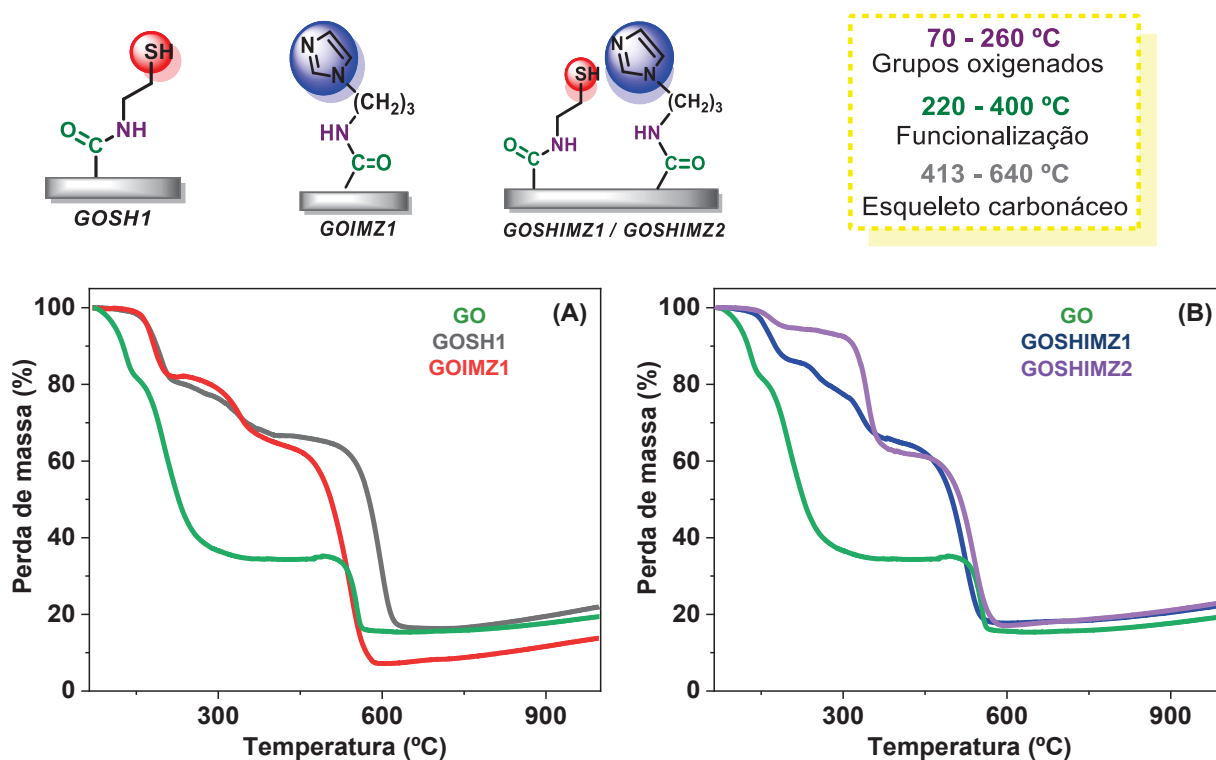
métodos visa obter uma remoção eficiente da água presente no material, a fim de aferir com maior precisão o grau de funcionalização das amostras funcionalizadas. As variáveis utilizadas em cada método foram o tempo e a temperatura da isoterma, sendo usada uma rampa 10°C/min até 70°C, inicializada uma isoterma de 60 minutos e posteriormente uma rampa de 5°C/min até 1000°C. No material anexo estão descritos todos os métodos utilizados.

Na curva termogravimétrica do **GO**, verificam-se três importantes eventos de perda de massa: o primeiro e o segundo é referente aos grupos oxigenados da estrutura do **GO**, que ocorre em torno de 70-300°C, que somados representam 76,5 % de perda de massa. O terceiro referente ao esqueleto carbonáceo, em torno de 450-600°C, apresenta um valor de perda de 22,0 %. Por meio do TGA do **GO** foi possível verificar que o evento de perda de massa dos grupos oxigenados ocorre em dois processos distintos, que indica a perda de diferentes espécies oxigenadas para cada uma delas. No anexo é possível verificar o DTA e DSC dessas curvas em que nota-se esses dois eventos distintos de caráter endotérmico.<sup>92,97</sup>

Para os nanomateriais funcionalizados, além das perdas referentes aos grupos oxigenados (70-300 °C) e ao esqueleto carbonáceo (450-600 °C), ocorre uma perda de massa em torno de 250-400°C, sendo esta perda relacionada aos grupos funcionalizados na superfície do óxido. Este intervalo de temperatura é próximo para as amostras monofuncionalizadas (FIGURA 25A) e bifuncionalizadas (FIGURA 25B). Para as bifuncionalizadas não é possível distinguir entre os diferentes grupos utilizados (CA e API), mas apenas quantificar o total de grupos incorporados a partir da perda neste intervalo de temperatura. O valor deste evento de perda de massa para as amostras **GOSH1** e **GOIMZ1** é de 15,3 e 19,7 %, respectivamente. Contudo, considerando a massa molar de cada um dos funcionalizantes, pode-se sugerir que para o **GOSH1**, o grau de funcionalização é maior, uma vez que a CA possui menor massa molar quando comparado ao API. Esse valor é próximo ao valor do nanomaterial bifuncionalizado, **GOSHIMZ1** (24,7 %), o que indica que a quantidade de grupos ancorados no total é similar, tratando-se então de uma rota menos eficiente para bifuncionalização. Para o **GOSHIMZ1** também é possível observar dois eventos de perdas de massas distintas no intervalo de funcionalização, indicando a perda consecutiva de cada grupo funcionalizado. Isto pode ser confirmado no DTA em que se verifica dois eventos distintos nessa região. No DSC é verificado apenas um evento endotérmico, provavelmente devido à proximidade entre cada evento, tornando

inviável distinguir no DSC (ver anexo). No nanomaterial **GOSHIMZ2**, é verificado um valor do evento de perda de massa de 38,1%, muito maior que os nanomateriais anteriores. Isto indica que a metodologia utilizada para a amostra **GOSHIMZ2** (intervalo de 6h entre adição de API e CA) foi mais eficiente para incorporação dos grupos CA e API que a metodologia utilizada para o **GOSHIMZ1** (adição simultânea de API e CA).

FIGURA 25 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA REALIZADA SOB ATMOSFERA OXIDANTE DOS NANOMATERIAIS EM (A) **GO**, **GOSH1** E **GOIMZ1** E (B) **GO**, **GOSHIMZ1** E **GOSHIMZ2**.



FONTE: o autor (2021).

É importante enfatizar que a diminuição referente aos eventos de perda de massa de grupos oxigenados do **GO**, visto por meio do evento na região de 70-300°C, corrobora com indicativo de grupos funcionalizados, pois a diminuição dos grupos oxigenados pode ser justificada pela funcionalização destes com os grupos funcionalizantes. Isto pode ser visto na TABELA 5 na qual apresenta os dados detalhados do TGA. Desta forma, por meio dos estudos térmicos pode-se comprovar que ocorre a funcionalização efetiva dos grupos oxigenados do **GO**, como apontado pelo FTIR. Além de ser possível quantificar o grau de funcionalização dos grupos

ancorados, o qual é confirmado tanto pela porcentagem do evento de perda de massa da funcionalização (em torno de 250-400°C), como também pela porcentagem de grupos oxigenados presentes no **GO** antes (76,5 %) e depois da funcionalização (diminuição de 24,7 a 7,1 % dependendo nanomaterial funcionalizado). Neste último, é possível notar que para todos os nanomateriais funcionalizados ocorre a diminuição nesses grupos oxigenados. Vale destacar que os valores de perda de massa para todas as curvas termogravimétricas foram calculados desconsiderando o resíduo do TG de toda a curva. Também foi possível determinar qual método de funcionalização foi mais eficiente para bifuncionalização, que neste caso foi a rota utilizada para o **GOSHIMZ2**, considerando que este nanomaterial possui mais grupos funcionalizados em sua superfície. Diante dos valores obtidos, confirma-se que foi possível funcionalizar os grupos (CA e API) simultaneamente no **GO** através dos sítios de ácidos carboxílicos, obtendo-se nanomateriais inéditos: **GOSHIMZ1** e **GOSHIMZ2**.

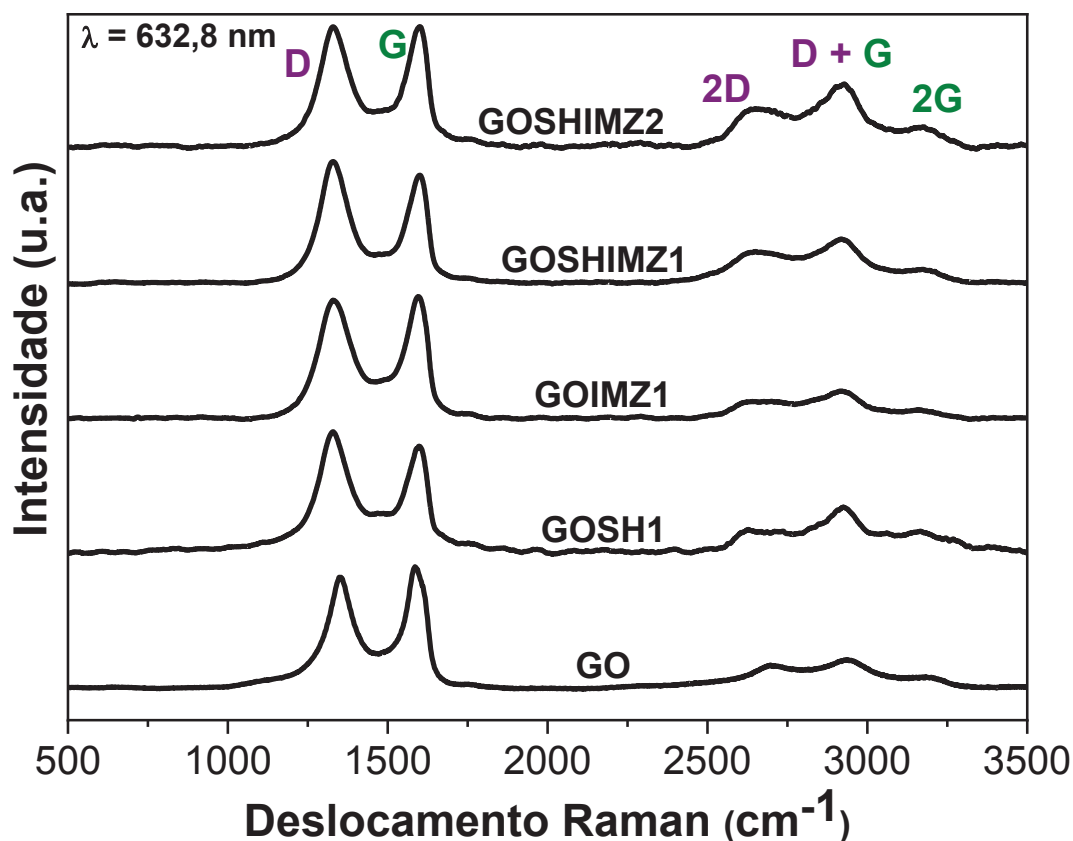
TABELA 5 – VALORES EM PERCENTUAIS DE PERDA DE MASSA COM SUAS RESPECTIVAS TEMPERATURAS PARA TODOS OS NANOMATERIAIS.

	GO		GOSH1	GOIMZ1	GOSHIMZ1		GOSHIMZ2
T (°C) / Perda de massa (%)	70- 150/ 21,4	156- 360/ 55,1	110-239/ 24,7	110-239/ 20,1	107-215/ 16,1		110-260/ 7,1
	-		241-453/ 15,3	241-412/ 19,7	220- 301/ 10,3	305- 400/ 14,4	260-419/ 38,1
	459-600/ 21,98		468-670/ 58,8	437-629/ 57,1	413-600/ 45,2		420-630/ 54,3

A FIGURA 26 apresenta os dados de espectroscopia Raman, no qual pode-se verificar espectros característicos de material carbonáceo. A partir destes espectros obtêm-se informações estruturais e eletrônicas dos nanomateriais como a banda D e G, na qual a banda D, presente em 1356 cm<sup>-1</sup> está relacionada aos defeitos no **GO** e a banda G, presente em 1583 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibrações de carbono sp<sup>2</sup> no plano. Utilizando as medidas da área dessas bandas nos espectros, são extraídos os valores da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> que fornece informações sobre o grau de desordem da estrutura do **GO**. Essa desordem pode ser causada, dentre outros fatores, pela interação dos grupos da superfície do **GO** com moléculas, como neste caso da funcionalização em que ocorre interação dos grupos oxigenados com os grupos funcionalizantes. Desta forma,

quanto maior o valor da razão  $I_D/I_G$  significa que maior é a desordem na estrutura do **GO**, indicando que mais grupos estão funcionalizados em sua superfície.<sup>38,98</sup>

FIGURA 26 – ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVO DOS NANOMATERIAIS. LASER DE EXCITAÇÃO: 632,8 NM.



FONTE: o autor (2021).

Na TABELA 6 estão os valores de  $I_D/I_G$  para todos os nanomateriais (**GOSH1**, **GOIMZ1**, **GOSHIMZ1** e **GOSHIMZ2**) e o **GO**. Para o **GO** o valor desta razão é de aproximadamente 1,78. Para os nanomateriais **GOSH1** e **GOIMZ1** os valores foram aproximadamente 2,37 e 2,36, como esperado, visto que os grupos funcionalizados são responsáveis por um número maior de defeitos nestes nanomateriais, aumentando assim o valor de  $I_D/I_G$ . Nos nanomateriais bifuncionalizados **GOSHIMZ1** e **GOSHIMZ2** o valor de  $I_D/I_G$  obtidos foram de 2,35 e 2,13, respectivamente, próximos aos valores de **GOSH1** e **GOIMZ1**. Isto indica que tanto os nanomateriais monofuncionalizados quanto os bifuncionalizados não possuem grandes diferenças estruturais de desordem, mas que são mais desorganizados que o **GO**.

TABELA 6 – VALORES DAS RAZÕES  $I_D/I_G$  PARA O **GO**, **GOSH1**, **GOIMZ1**, **GOSHIMZ1** E **GOSHIMZ2**.

	<b>GO</b>	<b>GOSH1</b>	<b>GOIMZ1</b>	<b>GOSHIMZ1</b>	<b>GOSHIMZ2</b>
$I_D/I_G$	1,80 $\pm 0,06$	2,37 $\pm 0,15$	2,36 $\pm 0,18$	2,35 $\pm 0,15$	2,13 $\pm 0,11$

Podem ser observadas bandas adicionais na FIGURA 26 em torno de  $2650\text{ cm}^{-1}$  conhecida como banda 2D, também conhecida como banda G'. Tal banda é relacionada à organização estrutural das folhas do **GO**, indicando o número de camadas, de forma que o número de camadas altera o formato da banda. Outras bandas são apresentadas em  $2930$  e  $3170\text{ cm}^{-1}$  referentes as bandas D+G e 2G, respectivamente, as quais são bandas características desses materiais. Não foi possível verificar bandas dos grupos funcionalizantes devido à baixa concentração de CA e API no material, além de possíveis sobreposições destas bandas com as banda do **GO**.<sup>99</sup>

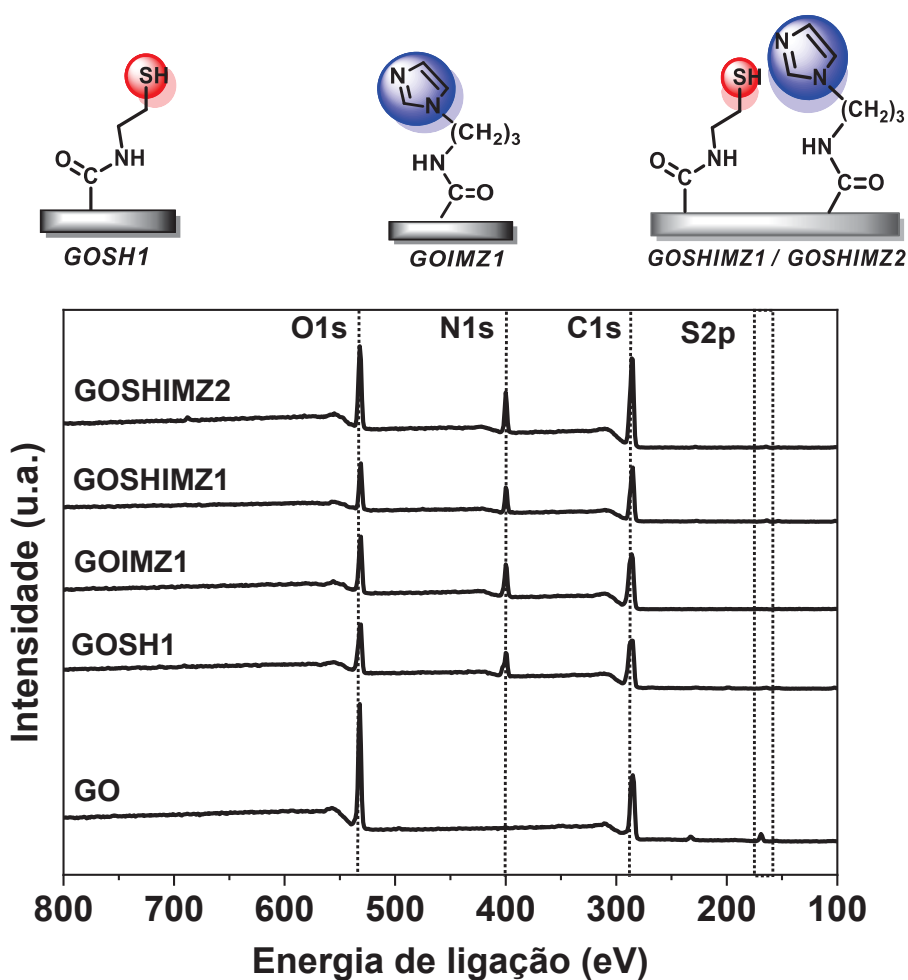
Na FIGURA 27 são apresentados os espectros de baixa resolução de XPS, tipo *survey*, para os nanomateriais **GO**, **GOSH1**, **GOIMZ1**, **GOSHIMZ1** e **GOSHIMZ2**, os quais apresentam as principais linhas de fotoemissão referente a cada material. A TABELA 7 mostra os resultados de porcentagem atômica dos elementos e é observado a presença e quantidade de C, N, O e S variam de acordo com os nanomateriais. Para o C a porcentagem mantém-se similar, em torno de 60 %, já porcentagem de O varia entre o **GO** não funcionalizado e após a funcionalização, alternando de em torno 33,1 % para valores entre 19,2 à 15,0 %. Também são variadas as quantidades de N e S, as quais aumentam para N e diminuem para S.

No espectro do **GO** observam-se duas linhas principais: em aproximadamente 285,6 eV, referente ao C 1s da estrutura do óxido e em aproximadamente 532,6 eV, linha de fotoemissão do O 1s. Neste espectro também se observa uma linha de baixa intensidade de S 2p, possivelmente referente à contaminação da amostra. Espécies de enxofre já foram relatadas na literatura presentes na estrutura do **GO** e ligadas covalentemente, mesmo após extenso tratamento aquoso, proveniente do tratamento inicial do grafite com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .<sup>31,100</sup> Para o espectro do **GOSH1**, além das linhas do C 1s e O 1s, verifica-se também mais duas linhas: uma delas centrada em 399,9 eV, de N 1s e outra de baixa intensidade em 165,0 eV de S 2p, ambas estão relacionadas



aos grupos funcionalizantes incorporados no **GO**. Estas mesmas linhas apresentam-se para os nanomateriais **GOSHIMZ1** e **GOSHIMZ2**, enquanto para o nanomateriais **GOIMZ1** apenas as linhas de fotoemissão do C 1s, O 1s e N 1s são observadas. Desta forma, os espectros de baixa resolução indica que foi possível funcionalizar o **GO**, visto que as linhas de fotoemissão de O1s, N1s, C1s e S 2p dos grupos ancorados apresentam-se nos espectros.

FIGURA 27 – ESPECTROS DE BAIXA RESOLUÇÃO DE XPS DOS NANOMATERIAIS.



FONTE: o autor (2021).

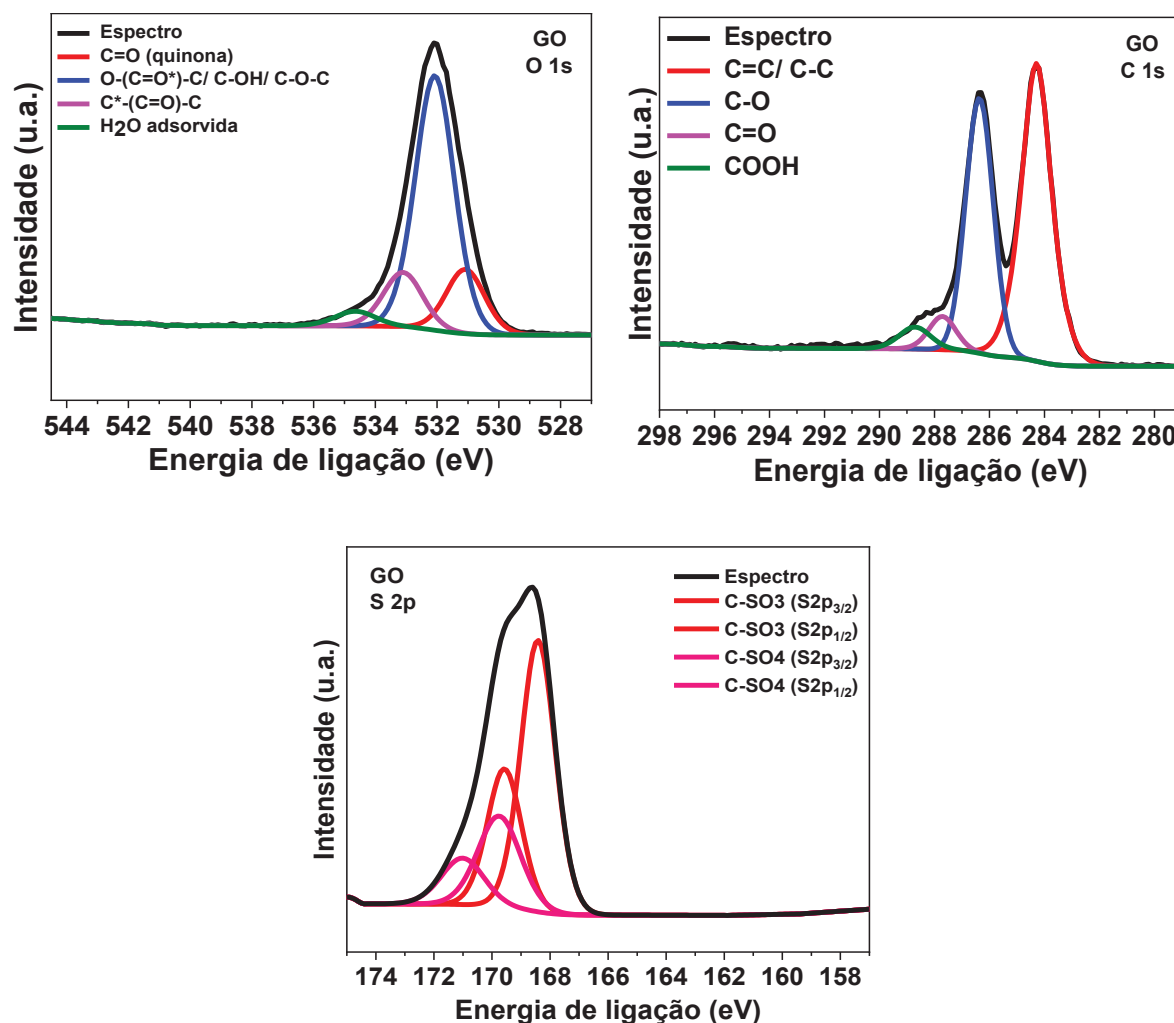


TABELA 7 - QUANTIDADE PERCENTUAL DOS ELEMENTOS DE XPS PARA TODOS OS NANOMATERIAIS.

	GO (%)	GOSH1 (%)	GOIMZ1 (%)	GOSHIMZ1 (%)	GOSHIMZ2 (%)
C 1s	63,79	67,60	67,92	62,35	67,09
N 1s	-	13,42	15,03	12,46	12,23
O 1s	33,06	18,12	17,05	15,60	19,18
S 2p	3,15	0,87	-	1,09	0,56

Foram obtidos os espectros de alta resolução para os nanomateriais e para o **GO**. Na FIGURA 28, são mostradas as deconvoluções dos espectros de O 1s, C 1s e S 2p para a amostra do **GO**. Para o C1s, é verificado um pico referente a C-C/C=C em 284,3 eV, atribuído à rede de carbono do **GO**. A presença de grupos oxigenados pode ser verificada em 286,4, 287,8 e 288,9 eV, referentes aos grupos epóxidos (C-O-C), cetonas (C=O) e ácidos carboxílicos (COOH) presentes na superfície do **GO**, respectivamente. Os espectros deconvoluídos de O 1s fornecem informações complementares sobre a natureza da superfície do **GO**. Os picos em 531,1 e 532,1 eV correspondem, respectivamente, aos oxigênios ligados aos átomos de carbonos aromáticos, como grupos quinona (C=O), e átomos de oxigênio de carbonila de ésteres (C-O), assim como ácidos carboxílicos (COOH).<sup>101</sup> Pode-se verificar também os espectros de S 2p do **GO**, o qual apresenta picos 168,4 e 169,7 eV que neste caso é atribuído a ligação C-SO<sub>3</sub> e C-SO<sub>4</sub>, referente a espécies ligadas covalentemente como citado anteriormente.<sup>102,103,30,93</sup>

FIGURA 28 – ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA REGIÃO DO C 1s, O 1s e S 2p DO **GO**.



FONTE: o autor (2021).

Na TABELA 8 consta toda a atribuição dos espectros de alta resolução para o **GO** com suas respectivas porcentagens de cada grupo. Para o espectro de C 1s foi verificado que mais da metade das ligações com relação a esse espectro é da rede de carbono do **GO** (52,5 %). As demais quantidades são de grupos oxigenados ligados a rede de carbono, sendo a maioria de ligação C-O (38,3 %). Para verificar melhor a distribuição desses grupos oxigenados verifica-se os valores de alta resolução de O 1s do **GO**. Neste caso, cerca de 65,6 % é referente a grupos hidroxilas (C-OH), epóxidos (C-O-C) e éster (O-(C=O\*)-C), os quais apresentam o mesmo valor de energia de ligação. Vale ressaltar que todos esses grupos são notados nos espectros de FTIR do **GO**. Também para o espectro de O 1s estão presentes os grupos de

cetona (C=O) e grupos  $O^-(C=O)-C$  que apresentam quantidades de 14,1 %. Para os espectros de S 2p, têm-se a presença de 70,7 % do grupo C-SO<sub>3</sub> e 29,3 % para o grupo C-SO<sub>4</sub>.

TABELA 8 – ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA C 1s, O 1s E S 2p DO NANOMATERIAL **GO** COM SEUS RESPECTIVOS VALORES DE ENERGIA DE LIGAÇÃO E PORCENTAGEM ATÔMICA.

	Grupo químico	Energia de ligação (eV)	Porcentagem atômica (%)
<b>Carbono</b>	C=C; C-C	284,3	52,5
	C-O	286,4	38,3
	C=O	287,8	6,2
	COOH	288,9	2,9
<b>Oxigênio</b>	C=O (quinona)	531,1	16,4
	O-(C=O*)-C / C-OH / C-O-C	532,1	65,6
	O*-(C=O)-C	533,1	14,1
	H <sub>2</sub> O adsorvida	534,6	3,9
<b>Enxofre</b>	C-SO <sub>3</sub> (S2p <sub>3/2</sub> )	168,4	70,7
	C-SO <sub>3</sub> (S2p <sub>1/2</sub> )	169,6	0
	C-SO <sub>4</sub> (S2p <sub>3/2</sub> )	169,7	29,3
	C-SO <sub>4</sub> (S2p <sub>1/2</sub> )	171,0	0

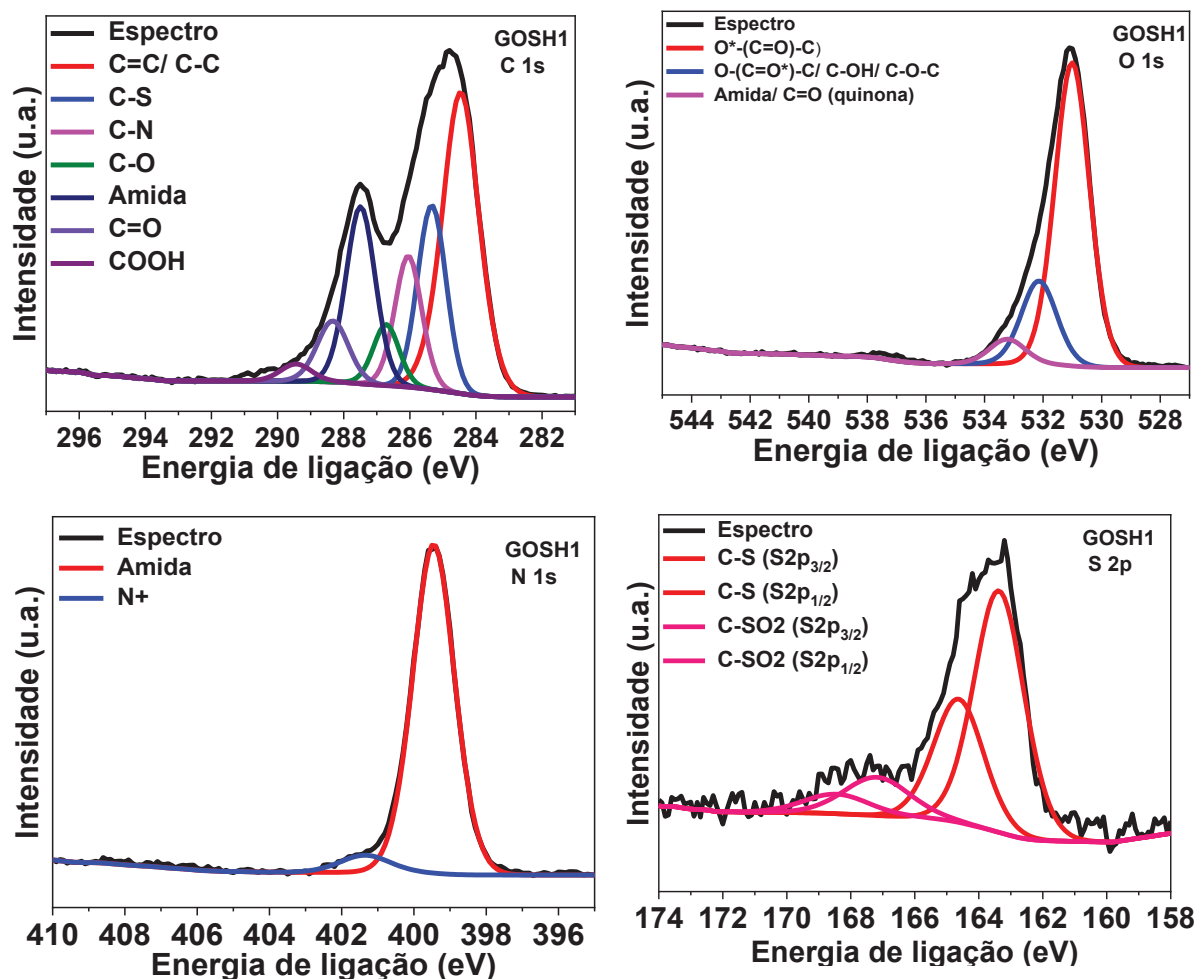
Na FIGURA 29 são apresentados os espectros de alta resolução para o nanomaterial **GOSH1**. Nos espectros de S 2p confirma-se a presença da CA no material formado, pelos picos em 163,4 e 167,2 eV, referentes à ligação C-S e C-SO<sub>2</sub>, respectivamente, na qual o primeiro trata-se de um grupamento da estrutura da CA e o segundo de uma possível oxidação deste grupamento. Para os espectros de C 1s são apresentados os picos de energia de C-C e C=C da rede de carbono, além de alguns grupos com oxigênio como C-O, C=O e COOH, referentes aos grupos oxigenados ainda presentes no nanomaterial.

Nos espectros de N 1s e C 1s do **GOSH1** é confirmada a formação da ligação amida. No N 1s, observa-se o pico de amida em 399,4 eV e no C 1s, além do pico em 287,5 eV de amida, verifica-se também um pico em 285,3 eV que é referente a ligação C-S. Ambos os picos (de amida e de C-S do C 1s) possuem uma intensidade em torno de 17 %, o que mais uma vez confirma a funcionalização e indica que a proporção de grupos C-S/amida é de 1:1. Isto porque cada grupo C-S está ligado ao **GO** via ligação amídica, ligação responsável pela funcionalização do nanomaterial. Também é

possível ver evidências da funcionalização devido à diminuição da intensidade dos picos de C-O, C=O e COOH em 286,7, 288,3 e 289,4 eV, respectivamente, quando comparados aos espectros de C 1s do **GO** não funcionalizado (FIGURA 28).

Nos espectros de O 1s verifica-se um pico de amida em 533,2 eV, entretanto, este pico possui energia de ligação igual à quinona da superfície do **GO**, tornando inviável quantificar a proporção de grupos funcionalizados por este pico. Desta forma o espectro de C 1s é o mais adequado para fazer tais atribuições quantitativas.

FIGURA 29 – ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA REGIÃO DO C 1s, O 1s, N 1s e S 2p DE **GOSH1**.



FONTE: o autor (2021).

Com relação à TABELA 9, em que são apresentados os valores das energias de ligação dos picos dos espectros de alta resolução do **GOSH1** com suas respectivas porcentagens de cada grupo: para o espectro de C 1s foi verificado que 38,1 % dos

grupos são referentes à rede de carbono (C-C e C=C). Também são observados os grupos oxigenados ligados à rede de carbono, como, C-O, C=O e COOH. Com relação a esses grupos nota-se uma diminuição quando comparados ao **GO**, que para a ligação C-O a porcentagem era de 38,3 %, C=O 6,2 % e COOH de 2,9 %, e após funcionalização esses valores diminuem para 5,4 %, 6,5 % e 1,8 %, respectivamente. Isto é um indicativo de que a funcionalização ocorre nestes grupos. Também nos espectros de C 1s é possível verificar novos picos, como citado anteriormente, que representam 17,6 % para ligação C-S, 12,0 % C-N e 17,7 % para a ligação amida. Isto indica a grande prevalência de grupos referentes aos funcionalizantes na estrutura. Para os grupos oxigenados também pode ser verificado os espectros de alta resolução de O 1s, que neste caso, cerca de 72,3 % são referentes à ligação amida/C=O, e aproximadamente 26 % para os demais grupos oxigenados. Para o espectro de N 1s, 94,1 % são referentes às amidas formadas pela funcionalização. Para os espectros de S 2p, têm-se a presença de 82,9 % de ligação C-S da CA, e 17,1 % para o grupo C-SO<sub>2</sub> deste grupo oxidado.

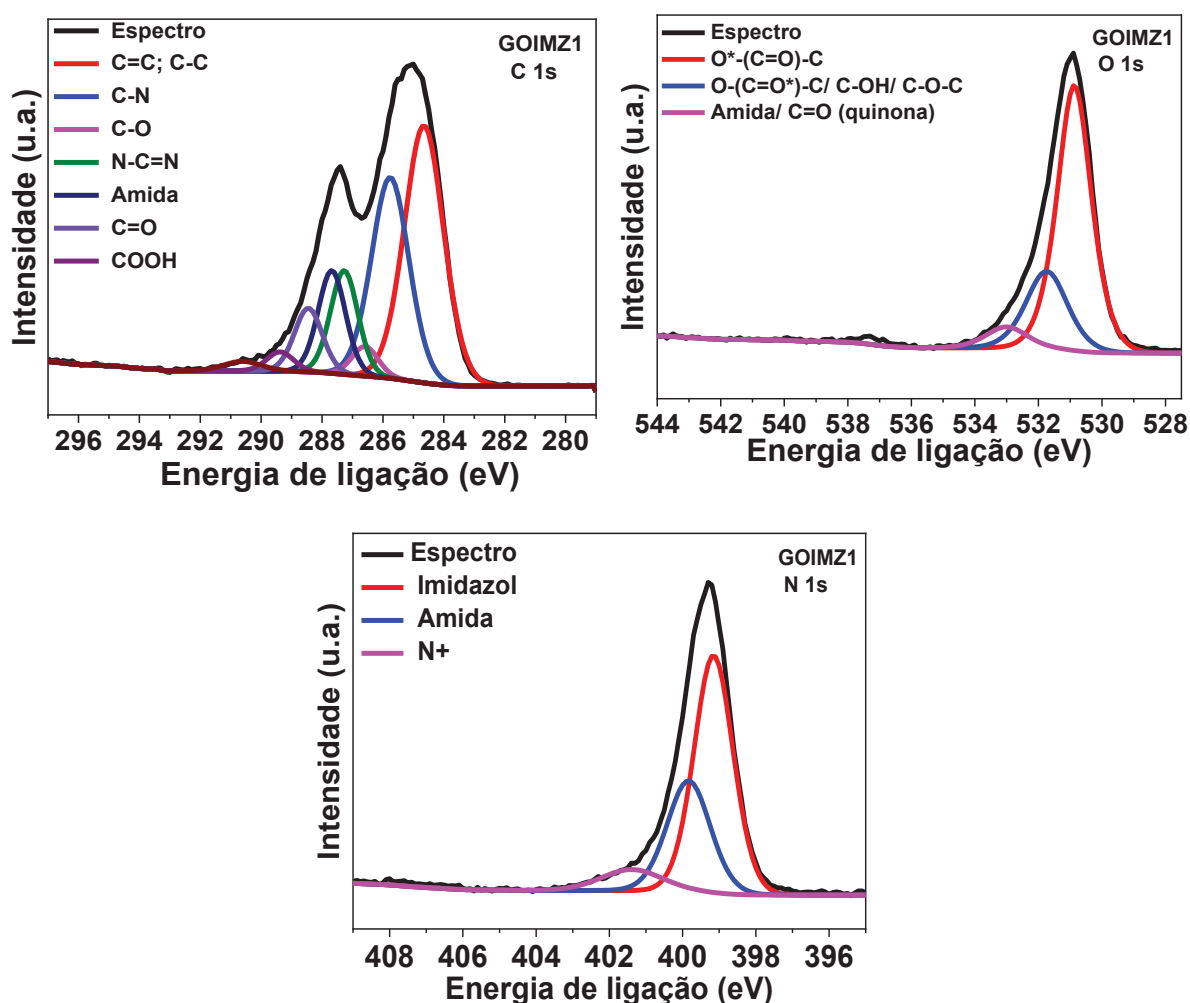
TABELA 9 – ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA C 1s, O 1s, N 1s E S 2p DO NANOMATERIAL **GOSH1** COM SEUS RESPECTIVOS VALORES DE ENERGIA DE LIGAÇÃO E PORCENTAGEM ATÔMICA.

	Grupo químico	Energia de ligação (eV)	Porcentagem atômica (%)
<b>Carbono</b>	C=C; C-C	284,5	38,1
	C-S	285,3	17,6
	C-N	286,0	12,0
	C-O	286,7	5,4
	Amida	287,5	17,7
	C=O	288,3	6,5
	COOH	289,4	1,8
<b>Oxigênio</b>	O <sup>*</sup> -(C=O)-C	531,0	72,3
	O-(C=O <sup>*</sup> )-C / C-OH / C-O-C	532,1	20,3
	Amida / C=O (quinona)	533,2	6,0
<b>Nitrogênio</b>	Amida	399,4	94,1
	N <sup>+</sup>	401,4	5,8
<b>Enxofre</b>	C-S (S2p <sub>3/2</sub> )	163,4	82,9
	C-S (S2p <sub>1/2</sub> )	164,6	0
	C-SO <sub>2</sub> (S2p <sub>3/2</sub> )	167,2	17,1
	C-SO <sub>2</sub> (S2p <sub>1/2</sub> )	168,4	0

Na FIGURA 30 são apresentados os espectros de alta resolução para o nanomaterial **GOIMZ1**. Dentre os espectros do N 1s são mostrados os picos do grupo

imidazol, referentes ao API em 399,1 eV e de amida formada em 399,8 eV. Este último indica a funcionalização bem-sucedida. No espectro de O 1s, que apresenta pico em 533,0 eV de amida, também é possível confirmar a funcionalização. A primeira confirmação da funcionalização é pela diminuição da intensidade dos picos referentes aos grupos oxigenados da superfície do **GO**, tais como C-O, C=O e COOH em 286,6, 288,4 e 289,4 eV, respectivamente. Também são evidenciados o pico de C-N em 285,8 eV da ligação formada pela funcionalização e o pico de amida em 287,7 eV. A proporção de API no nanomateriais pode ser obtida a partir do pico em 287,3 eV do grupamento N-C=N contido no anel de imidazol do API. A presença deste pico é apresentada com intensidade igual ao pico de amida (10,6 %), o que mostra que a presença da amida e do API estão em proporções próximas (1:1), o que é esperado. Um resultado similar foi obtido com **GOSH1**.

FIGURA 30 – ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA REGIÃO DO C 1s, O 1s e N 1s DE **GOIMZ1**.



FONTE: o autor (2019).

Na TABELA 10 estão os valores de energia de ligação dos picos dos espectros de alta resolução para o **GOIMZ1** com suas respectivas porcentagens atômicas de cada grupo. Para o espectro de C 1s, as ligações C-C e C=C representam 37,8 % dos grupos desse espectro (valor próximo ao nanomaterial **GOSH1**). Para os grupos oxigenados ligados à rede de carbono, têm-se os valores de 2,9 %, 6,7 % e 1,9 % para C-O, C=O e COOH, respectivamente. A diminuição desses grupos é notada principalmente para os grupos C-O e COOH, que para o **GO** eram de 38,3 % e 2,9 %, respectivamente. Isto indica que a funcionalização ocorre principalmente nesses grupos. Também nos espectros de C 1s é possível verificar novos picos, como citado anteriormente, que representam 28,2 % para ligação C-N, 10,6 % N-C=N e 10,5 % ligação amida. Isto indica a grande prevalência de grupos referentes aos funcionalizantes na estrutura. Para os grupos oxigenados também pode ser verificado os espectros de alta resolução de O 1s, no qual 68,1 % são referentes a ligação amida/C=O, e aproximadamente 30 % para demais grupos oxigenados. Para espectro de N 1s 31,2 % são referentes as amidas formadas pela funcionalização, além de 60,4 % do anel imidazólico.

TABELA 10 – ATRIBUIÇÃO NOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA C 1s, O 1s E N 1s DO NANOMATERIAL **GOIMZ1** COM SEUS RESPECTIVOS VALORES DE ENERGIA DE LIGAÇÃO E PORCENTAGEM ATÔMICA.

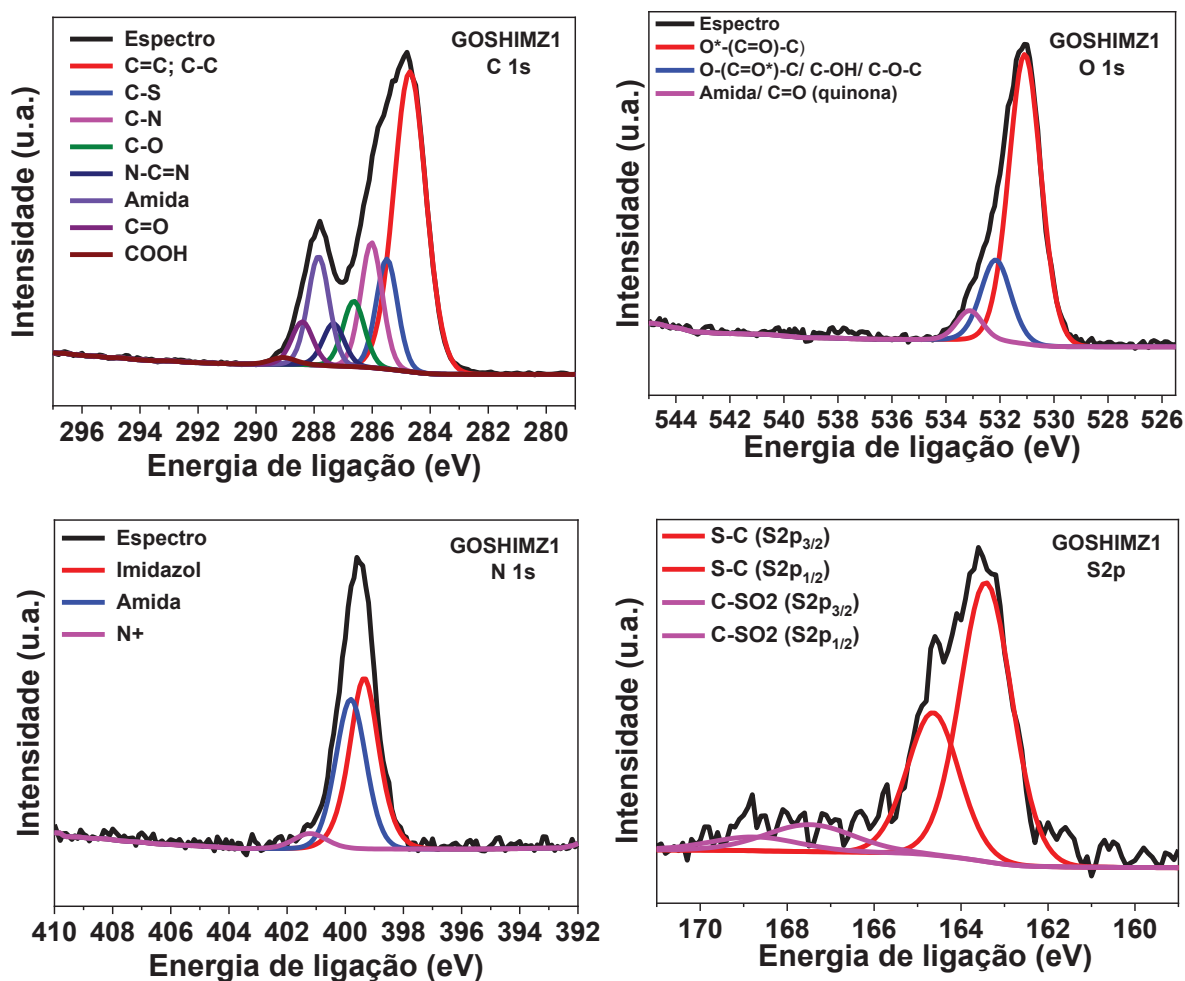
	Grupo químico	Energia de ligação (eV)	Porcentagem atômica (%)
<b>Carbono</b>	C=C; C-C	284,6	37,8
	C-N	285,8	28,2
	C-O	286,6	2,9
	N-C=N	287,3	10,6
	Amida	287,7	10,5
	C=O	288,4	6,7
	COOH	289,4	1,9
<b>Oxigênio</b>	O <sup>*</sup> -(C=O)-C	530,9	68,1
	O-(C=O <sup>*</sup> )-C / C-OH / C-O-C	531,7	23,6
	Amida / C=O (quinona)	533,0	6,4
<b>Nitrogênio</b>	Imidazol	399,1	60,4
	amida	399,8	31,2
	N <sup>+</sup>	401,4	8,4

A FIGURA 31 mostra os espectros de alta resolução do material bifuncionalizado **GOSHIMZ1**. Para os espectros de S 2p confirma-se a presença da CA no material formado, pelos picos em 163,4 e 167,5 eV, de ligação C-S e C-SO<sub>2</sub>,

referente a CA e possíveis oxidações deste grupamento, respectivamente. A presença do API também é verificada por meio dos picos presentes nos espectros de C 1s, como o pico do imidazol em 287,3 eV.

Os espectros que confirmam a funcionalização são o N 1s, por meio do pico de amida em 399,8 eV, e o O 1s que também possui pico de amida (em 533,2 eV). Entretanto, estes picos podem estar relacionados à formação de amida devido à funcionalização tanto da CA quanto do API. Para distinguir estes grupos verificaram-se os espectros de C 1s. Nestes espectros, são apresentados picos em 285,5 eV e 287,3 eV referente à ligação C-S (da CA) e N-C=N (do anel imidazol do API), respectivamente. A intensidade do pico de C-S é de 11,5 % e de N-C=N é de 4,5 %.

FIGURA 31 – ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA REGIÃO DO C 1s, O 1s, N 1s e S 2p DE **GOSHIMZ1**.



FONTE: o autor (2019).



Ainda sobre a FIGURA 31, ao comparar esses números ao valor da intensidade do pico em 287,9 eV de amida neste mesmo espectro verifica-se um total de 11,4 %, quantidade igual a de CA, o que indica que a maior parte das amidas formadas no nanomaterial é devido à interação covalente da CA com os grupos oxigenados na superfície do **GO**. Ou seja, que o API está funcionalizado em menor grau, mas por XPS foi possível confirmar e distinguir a bifuncionalização, não possível por nenhuma técnica anterior.

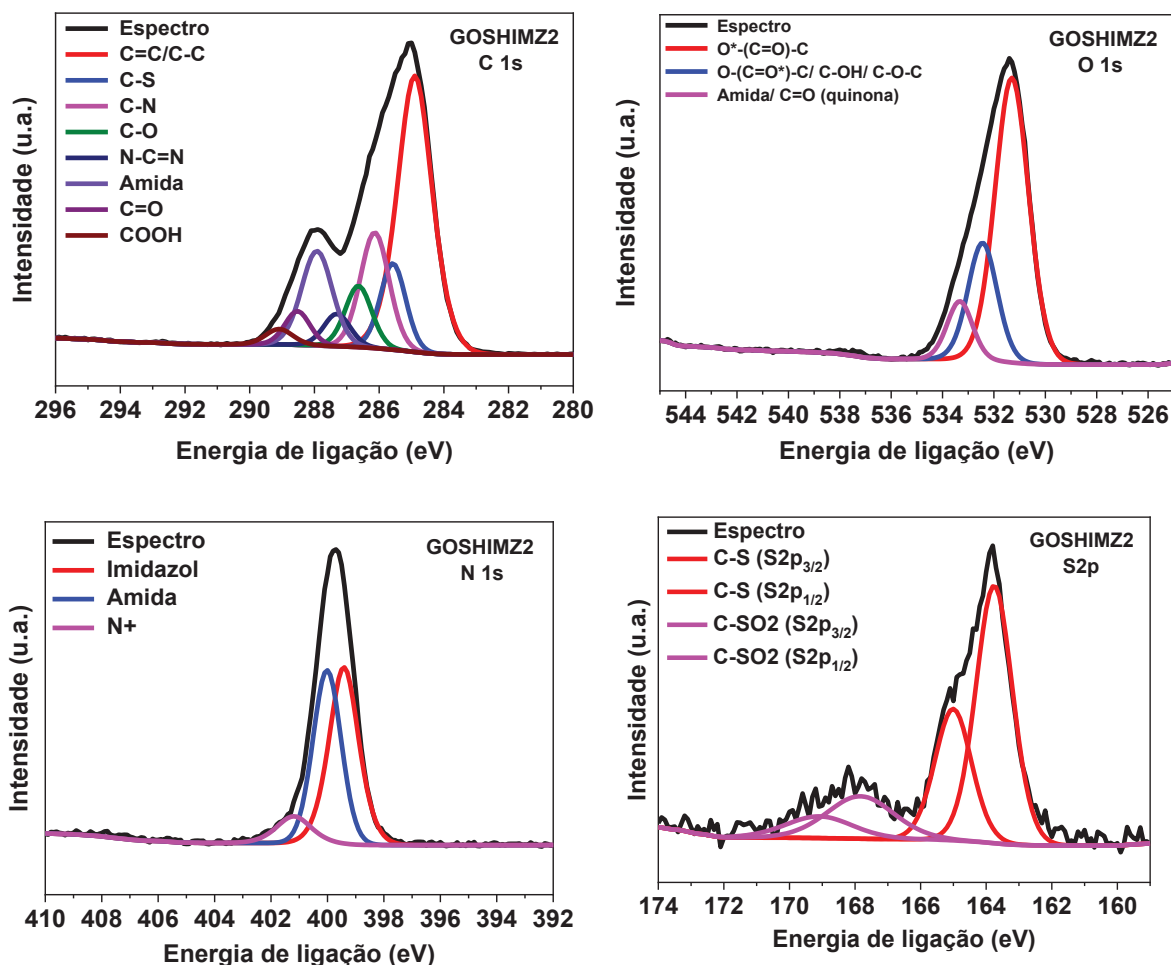
Na TABELA 11, estão apresentados os valores de energia de ligação dos picos dos espectros de alta resolução do **GOSHIMZ1** com suas respectivas porcentagens atômicas de cada grupo. No espectro de C 1s são observados os grupos oxigenados ligados à rede de carbono, como C-O, C=O e COOH. Com relação a esses grupos nota-se uma diminuição quando comparados ao **GO**, que para ligação C-O a porcentagem era de 38,3 %, C=O 6,2 % e COOH de 2,9 %, e após funcionalização esses valores diminuem para 7,0 %, 4,5 % e 0,8 %, respectivamente. Isto é um indicativo de que a funcionalização ocorre nestes grupos. Também nos espectros de C 1s é possível verificar novos picos, como citado anteriormente, que representam 11,5 % para ligação C-S, 13,1 % C-N e 11,4 % ligação amida. Para os grupos oxigenados também pode ser verificado os espectros de alta resolução de O 1s, que também apresenta quantidades de cerca de 71,3 % referente à ligação amida/C=O, e aproximadamente 26 % para demais grupos oxigenados. Para o espectro de N 1s, 44,2 % são referentes às amidas formadas pela funcionalização, enquanto cerca de 51 % foram referentes ao imidazol (presente no API). Para os espectros de S 2p, têm-se a presença de 85,8 % a ligação C-S da CA e 14,2 % para o grupo C-SO<sub>2</sub> deste grupo oxidado.

TABELA 11 – ATRIBUIÇÃO NOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA C 1s, O 1s, N 1s E S 2p DO NANOMATERIAL **GOSHIMZ1** COM SEUS RESPECTIVOS VALORES DE ENERGIA DE LIGAÇÃO E PORCENTAGEM ATÔMICA.

	Grupo químico	Energia de ligação (eV)	Porcentagem atômica (%)
<b>Carbono</b>	C=C; C-C	284,7	47,4
	C-S	285,5	11,5
	C-N	286,0	13,1
	C-O	286,6	7,0
	N-C=N	287,3	4,4
	Amida	287,9	11,4
	C=O	288,4	4,5
	COOH	289,1	0,8
<b>Oxigênio</b>	O <sup>*</sup> -(C=O)-C	531,1	71,3
	O-(C=O <sup>*</sup> )-C / C-OH / C-O-C	532,2	20,5
	Amida / C=O (quinona)	533,2	6,2
<b>Nitrogênio</b>	Imidazol	399,4	51,0
	Amida	399,8	44,2
	N <sup>+</sup>	401,3	4,8
<b>Enxofre</b>	S-C (S2p <sub>3/2</sub> )	163,4	85,8
	S-C (S2p <sub>1/2</sub> )	164,7	0
	C-SO <sub>2</sub> (S2p <sub>3/2</sub> )	167,5	14,2
	C-SO <sub>2</sub> (S2p <sub>1/2</sub> )	168,8	0

Análogo ao **GOSHIMZ1** (FIGURA 31), verifica-se o nanomaterial **GOSHIMZ2** mostrado na FIGURA 32. Para esta amostra os dados apresentados nos espectros de C 1s mostram picos de ligação C-S e N-C=N em 285,6 e 287,3 eV com intensidade de 10,0 % e 3,9 %, respectivamente. Para o pico de amida em 287,9 eV o valor é de 13,2 %, que corresponde ao percentual de grupos CA (10,0 %) somados ao imidazol (3,9 %). Isto mostra que as amidas formadas na superfície do material são atribuídas tanto à ligação covalente da CA quanto do API, ressaltando que a CA possui maior grau de funcionalização que o API. A presença da CA também é possível ver pelos espectros de S 2p, pelos picos em 163,8 e 167,8 eV, de ligação C-S e C-SO<sub>2</sub>, referente a CA e possíveis oxidações deste grupamento, respectivamente. No caso do API, os espectros de N 1s apresentam picos presentes referentes ao imidazol em 287,3 eV. Os espectros de O 1s indicam a presença da amida com o pico em 531,1 eV responsáveis por 71,3 % dos grupos desse espectro.

FIGURA 32 – ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA REGIÃO DO C 1s, O 1s, N 1s e S 2p DE **GOSHIMZ2**.



FONTE: o autor (2019).

Na TABELA 12 estão apresentados os valores de energia de ligação dos picos dos espectros de alta resolução do **GOSHIMZ2** com suas respectivas porcentagens atômicas de cada grupo. Para os espectros de C 1s verifica-se uma diminuição dos grupos oxigenados ligados à rede de carbono, como, C-O, C=O e COOH, que após a funcionalização os valores da quantidade desses grupos diminuem para: 7,4 %, 3,8 % e 1,9 %, respectivamente. Isto indica funcionalização nestes grupos. Nos espectros de C 1s é possível verificar picos de C-S 10,0 %, C-N 15,1 % e amida 13,2 %, tais grupos são referentes aos grupos funcionalizantes. Para os grupos oxigenados também pode ser verificado os espectros de alta resolução de O 1s, que também apresenta quantidades de cerca de 71,3 % referente à ligação amida/C=O, e aproximadamente 26,7 % para demais grupos oxigenados. Para o espectro de N 1s, 46,9 % são referentes às amidas formadas pela funcionalização, enquanto cerca de

44,1 % foram referentes ao imidazol (presente no API). Para os espectros de S 2p, têm-se a presença de 76,8 % a ligação C-S da CA e 23,1 % para o grupo C-SO<sub>2</sub> deste grupo oxidado.

TABELA 12 – ATRIBUIÇÃO NOS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO PARA C 1s, O 1s, N 1s E S 2p DO NANOMATERIAL **GOSHIMZ2** COM SEUS RESPECTIVOS VALORES DE ENERGIA DE LIGAÇÃO E PORCENTAGEM ATÔMICA.

	Grupo químico	Energia de ligação (eV)	Porcentagem atômica (%)
<b>Carbono</b>	C=C; C-C	284,9	44,6
	C-S	285,6	10,0
	C-N	286,1	15,1
	C-O	286,6	7,4
	N-C=N	287,3	3,9
	Amida	287,9	13,2
	C=O	288,5	3,8
	COOH	289,1	1,9
<b>Oxigênio</b>	O <sup>*</sup> -(C=O)-C	531,1	71,3
	O-(C=O <sup>*</sup> )-C / C-OH / C-O-C	532,1	20,5
	Amida / C=O (quinona)	533,1	6,2
<b>Nitrogênio</b>	Imidazol	399,4	44,1
	Amida	400,0	46,9
	N <sup>+</sup>	401,2	9,0
<b>Enxofre</b>	C-S (S2p <sub>3/2</sub> )	163,8	76,8
	C-S (S2p <sub>1/2</sub> )	165,0	0
	C-SO <sub>2</sub> (S2p <sub>3/2</sub> )	167,8	23,2
	C-SO <sub>2</sub> (S2p <sub>1/2</sub> )	169,1	0

A partir dos dados de XPS foi possível confirmar a funcionalização *via* ácidos carboxílicos, além da confirmação da bifuncionalização. Ao observar o pico referente ao grupo COOH de ácidos carboxílicos foi possível verificar uma diminuição na porcentagem desse grupo quando comparado entre o **GO** (2,9 %) e os nanomateriais funcionalizados, sendo o valor de COOH de 1,8 %, 1,9 %, 0,8 % e 1,9 % para **GOSH1**, **GOIMZ1**, **GOSHIMZ1** e **GOSHIMZ2**, respectivamente. O XPS também foi determinante para entender melhor a natureza da interação de cada grupo funcionalizante com os grupos oxigenados do **GO**, apontando que a CA funcionaliza com maior facilidade devido sua maior nucleofilicidade.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS VIA EPÓXIDOS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

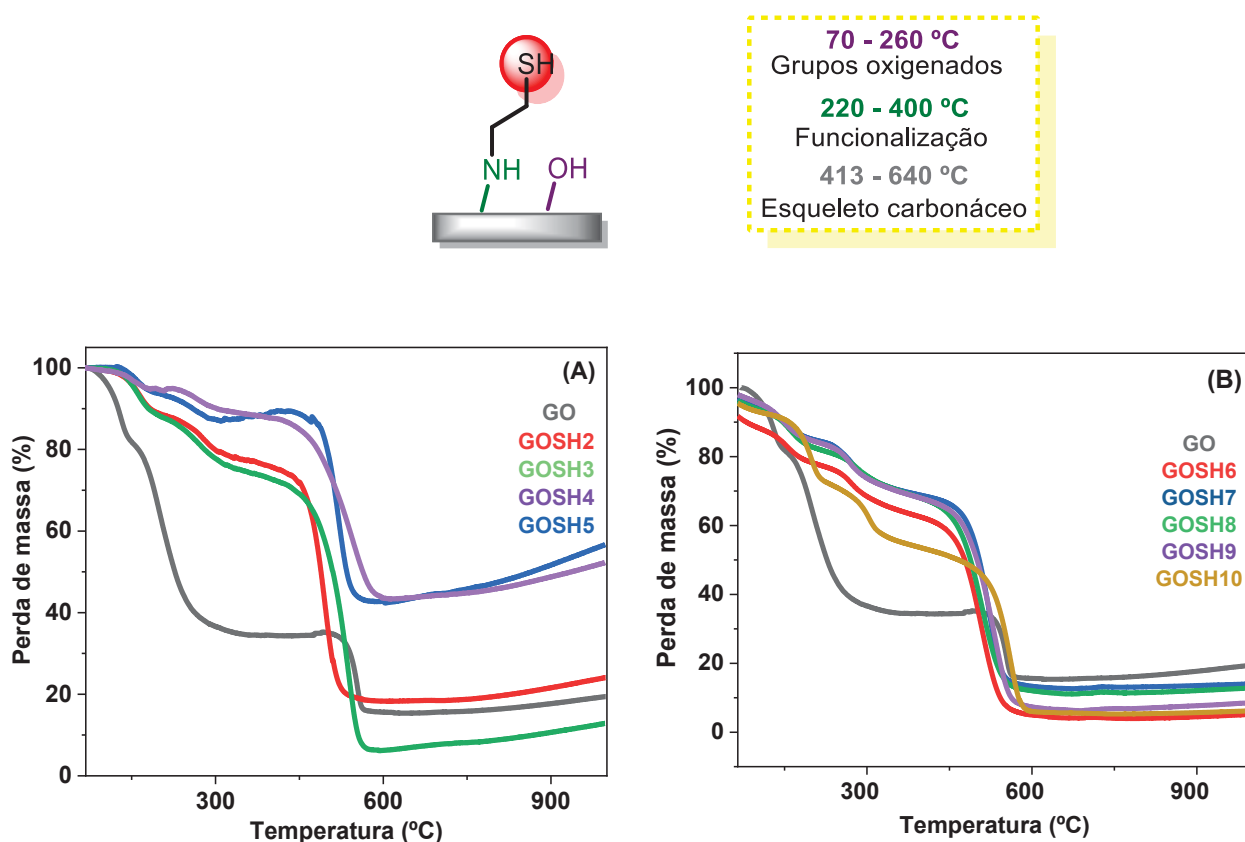
O interesse em desenvolver uma metodologia para funcionalização dos grupos epóxidos do **GO** foi baseado na abundância destes grupos na superfície deste material, possibilitando uma funcionalização mais efetiva. Contudo para desenvolver essas metodologias é necessário basear-se em metodologias utilizando meio básico que viabiliza a abertura dos epóxidos devido à maior reatividade do meio, o qual possui caráter fortemente nucleofílico. Para o caso dos grupos funcionalizados, o meio básico também contribui para tornar o grupo amina terminal mais nucleofílico, e, portanto, mais suscetíveis a atacar os grupos oxigenados do **GO**.

Além disso, sabe-se que esses grupos estão localizados em regiões distintas dos ácidos carboxílicos na folha de grafeno. Portanto, espera-se dessa forma avaliar o efeito de vizinhança do **GO** nessas novas rotas de funcionalização. Assim, procurou-se combinar rotas de funcionalização tanto nos sítios de ácidos carboxílicos como de epóxidos, sendo que esses últimos ainda não haviam sido explorados no nosso grupo. Essa nova rota para funcionalização dos epóxidos foi desenvolvida visando utilizar condições de temperatura ambiente e meio reacional ameno. Desta forma, variou-se condições de pH, tempo e meio reacional, otimizando esses parâmetros para obter um nanomaterial com maior grau de funcionalização em condições inéditas. De fato, não há consenso na literatura com relação a uma condição ótima de funcionalização via grupos epóxidos. Assim, o foco inicial nessa parte foi compilar algumas propostas de rotas de funcionalização propostas na literatura (não só para **GO**, mas também da química orgânica de epóxidos) e avaliar quais condições levariam a amostras mais promissoras, ou seja, funcionalizadas. Inicialmente, foram obtidas amostras monofuncionalizadas nos sítios epóxidos, tanto com CA quanto API. Foram obtidas 9 amostras a partir de CA e 4 a partir de API, onde variou-se condições como tempo de reação, solvente, pH e quantidade de CA (TABELA 3 e TABELA 4). A análise térmica foi a principal técnica utilizada para analisar a eficiência entre as rotas utilizadas, uma vez que, por meio desta, é possível obter o grau de funcionalização. Posteriormente, apenas para as etapas seguintes foram exploradas outras técnicas, como o FTIR.

Na FIGURA 33A e B são apresentadas as curvas de análise térmica do **GO** e dos materiais funcionalizados com CA *via* epóxidos sob diferentes condições experimentais (**GOSH2**, **GOSH3**, **GOSH4**, **GOSH5**, **GOSH6**, **GOSH7**, **GOSH8**,

**GOSH9** e **GOSH10**) (TABELA 3). Observa-se que ocorre um evento de perda de massa adicional ao nanomaterial **GO** não funcionalizado, em torno de 200 e 400 °C, atribuída aos grupos funcionalizados na superfície do **GO**. Este intervalo de temperatura é menor quando comparado com o evento da funcionalização em grupos carboxílicos (Item 3.1.), indicando que a ligação formada possui energia menor e, portanto, pode ser rompida em um intervalo de temperatura menor. Isto está de acordo com o esperado visto que neste caso houve a formação de uma amina secundária, e para a funcionalização dos grupos carboxílicos ocorre a formação de uma ligação amida. Também se verifica a diminuição dos grupos oxigenados do **GO**, vistos no intervalo de perda de massa de grupos oxigenados, indicativo de que esses grupos sofreram funcionalização e portanto não estão mais disponíveis nos nanomateriais funcionalizados.<sup>104</sup>

FIGURA 33 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA REALIZADA SOB ATMOSFERA OXIDANTE DOS NANOMATERIAIS DOS NANOMATERIAIS EM (A) FUNCIONALIZADOS COM 4,4 MMOL DE CA: **GO**, **GOSH2**, **GOSH3**, **GOSH4** E **GOSH5**, E EM (B) FUNCIONALIZADOS COM 2,2 MMOL DE CA: **GO**, **GOSH6**, **GOSH7**, **GOSH8**, **GOSH9** E **GOSH10**.



FONTE: o autor (2019).

Destaca-se ainda que na FIGURA 33A estão os nanomateriais funcionalizados utilizando 4,4 mmol de CA, enquanto na FIGURA 33B utilizando 2,2 mmol de CA. Esses valores de concentração são baseados nas funcionalizações via ácidos carboxílicos, a fim de correlacionar a concentração de grupos funcionalizantes, que neste caso ao aumentar a concentração ocorre um aumento no grau de funcionalização do nanomaterial.

Comparando o valor dos eventos de perda de massa entre as amostras de **GOSH** verifica-se que ocorre variação nos valores dos eventos. Na TABELA 13 podem ser verificadas as perdas de massa com as respectivas temperaturas das amostras **GOSH2**, **GOSH3**, **GOSH4** e **GOSH5**, enquanto para a TABELA 14 estão os valores das amostras **GOSH6**, **GOSH7**, **GOSH8**, **GOSH9** e **GOSH10**.

Na TABELA 13 estão descritos os valores referentes aos **GOSH** obtidos utilizando a maior quantidade de CA (4,4 mmol). Destaca-se que essas amostras tiveram um preparo de análise relacionado a aplicação de rampas de aquecimentos com isoterma de desidratação, para que houvesse a remoção de possíveis águas residuais. Dentre os nanomateriais **GOSH2**, **GOSH3**, **GOSH4** e **GOSH5** o maior valor do evento de perda de funcionalização foi referente ao material **GOSH2** e **GOSH3**, que utilizaram como solvente água e etanol, respectivamente. Esses dois nanomateriais se destacam por terem sido ambos realizados no tempo de 48h de reação, o que pode estar relacionado ao maior grau de funcionalização quando comparados aos demais (**GOSH4** e **GOSH5**, que foram por 24h). Ao variar o solvente entre as amostras **GOSH2** (água) e **GOSH3** (álcool) não houve mudanças significativas no grau de funcionalização. Não houve variação de pH entre essas amostras da TABELA 13, não sendo este um fator considerável para variação de grau de funcionalização. Portanto, a rota de obtenção com solvente aquoso e no tempo de 48h referente à amostra **GOSH2** foi considerada a melhor rota entre os nanomateriais obtidos com 4,4 mmol de CA. Os dados de DTA e DSC dessas amostras constam no material anexo, nos quais observa-se a presença de eventos de perdas de massa bem definidas no DTA referentes a eventos endotérmicos vistos no DSC. Vale destacar que existe uma similaridade com relação ao grau de funcionalização do **GOSH2** (15,5 %) comparado ao **GOSH1** (15,3 % - funcionalizado via ácidos carboxílicos).



TABELA 13 – VALORES TERMOGRAVIMÉTRICOS DE TEMPERATURA COM SUAS RESPECTIVAS PERDAS DE MASSA DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS COM 4,4 MMOL DE CA: **GO**, **GOSH2**, **GOSH3**, **GOSH4** E **GOSH5**.

	GO		GOSH2	GOSH3	GOSH4	GOSH5
			pH 10 Água 48 h 4,4mmol de CA	pH 10 Etanol 48 h 4,4mmol de CA	pH 10 Etanol 24 h 4,4mmol de CA	pH 10 Água 24 h 4,4mmol de CA
T (°C) / Perda de massa (%)	70- 150/ 21,4	156- 360/ 55,1	98-215/ 14,4	98-215/ 13,3	98-213/ 9,1	98-212/ 12,6
			203- 378/ 15,5	203- 382/ 14,7	201- 389/ 12,4	202- 396/ 14,0
	459-600/ 21,98		380- 593/ 68,65	385- 600/ 70,9	390- 637/ 77,62	400- 600/ 72,9

Na TABELA 14 estão descritos os valores referentes aos **GOSH** obtidos utilizando a menor quantidade de CA (2,2 mmol). Para estes (**GOSH6**, **GOSH7**, **GOSH8**, **GOSH9** e **GOSH10**), foram variados parâmetros de pH, solvente e tempo de reação. Para as amostras obtidas com tempo de 48 h (**GOSH7**, **GOSH9** e **GOSH10**) observou-se os maiores valores do evento de perda de massa de funcionalização, indicando que o tempo da reação é um parâmetro determinante para o aumento do grau de funcionalização. Contudo a variação dos demais parâmetros (pH e solvente) não influenciou significativamente no grau de funcionalização das amostras. Destaca-se que para estas amostras, as análises térmicas foram realizadas com uma curva termogravimétrica contínua de 25 à 1000 °C, ou seja, na ausência de isotermas de desidratação. Isto pode causar um erro na atribuição dos valores de grupos oxigenados e/ou funcionalização, devido à perda de massa conjunta de águas residuais. Desta forma, ainda que comparando com esses nanomateriais obtidos com 2,2 mmol de CA, o nanomaterial **GOSH2** (4,4 mmol, 48 h e água) continua sendo a amostra com a melhor rota, devido ao grau de funcionalização e a confiabilidade da rampa do TGA. O DTA e DSC de todas essas amostras constam no material anexo, em que se verifica os eventos de perdas de massa bem definidas no DTA e eventos endotérmicos para todos.



TABELA 14 – VALORES TERMOGRAVIMÉTRICOS DE TEMPERATURA COM SUAS RESPECTIVAS PERDAS DE MASSA DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS COM 2,2 MMOL DE CA: **GO**, **GOSH6**, **GOSH7**, **GOSH8**, **GOSH9** E **GOSH10**.

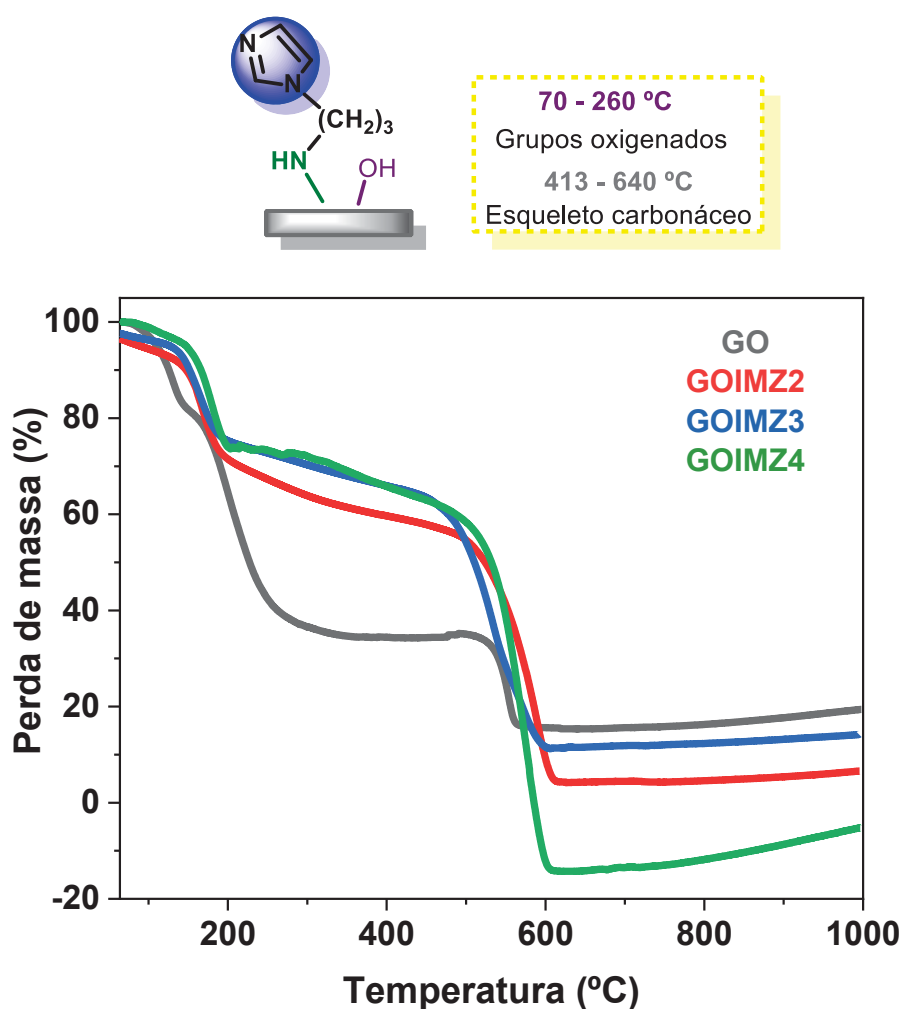
	GO		GOSH6	GOSH7	GOSH8	GOSH9	GOSH10
			pH 9 Água 24 h 2,2mmol de CA	pH 9 Água 48 h 2,2mmol de CA	pH 9 Etanol 24 h 2,2mmol de CA	pH 9 Etanol 48 h 2,2mmol de CA	pH 4 Etanol 48 h 2,2mmol de CA
T (°C) / Perda de massa (%)	70- 150/ 21,4	156- 360/ 55,1	95-202/ 11,6	95- 202/ 12,1	95- 202/ 14,1	95- 202/ 13,0	95-240/ 22,1
			216- 414/ 13,8	216- 414/ 17,5	216- 414/ 16,1	216- 414/ 18,1	245- 436/ 20,5
	459-600/ 21,98		412- 621/ 59,9+	412- 625/ 63,2	412- 630/ 63,5	412- 632/ 63,1	443- 633/ 49,1

Na FIGURA 34 são apresentadas as curvas de análise térmica do **GO** e dos nanomateriais do **GO** funcionalizados com API *via* epóxidos (**GOIMZ2**, **GOIMZ3** e **GOIMZ4**) (TABELA 4). Para essas amostras foram variados parâmetros de concentração e pH, a fim de obter a funcionalização desejada. Contudo apesar das variações não foi possível nenhum grau de funcionalização, como está descrito abaixo.

Na curva termogravimétrica do **GO**, verificam-se três eventos de perda de massa como discutido anteriormente. Para as amostras de **GOIMZ2**, **GOIMZ3** e **GOIMZ4** também são verificados apenas três eventos de perda de massa. O primeiro é em torno de 70-100°C, o segundo em torno de 110-250°C e o terceiro em torno de 400-660°C. Estes três intervalos de perda são os mesmos apresentados no **GO**. Isso sugere que não houve modificação na estrutura do **GO** pela funcionalização covalente com o API, visto que não ocorre nenhuma perda de massa adicional. Assim, o API pode não ser suficientemente nucleofílico para reagir com o epóxidos, visto ser uma reação favorecida apenas com nucleófilos mais fortes. Isso pode estar atribuído à diferença de nucleofilicidade entre o CA e API, que para CA é maior. Para o API, o anel imidazólico (que consta na estrutura do API) atua como um retirador de elétrons, diminuindo a densidade eletrônica do grupo NH<sub>2</sub> do API, torna sua basicidade e,

consequentemente, sua nucleofilicidade menor ( $pK_a = 9,5$ ). Considerando que para abertura de anéis epóxidos são necessários grupos com maior nucleofilicidade, a CA atua como melhor nucleófilo ( $pK_a = 10,75$ ).<sup>94</sup> A tabela com valores detalhados de perda de massa está apresentada no material anexo.

FIGURA 34 – ANÁLISE TÉRMICA DOS NANOMATERIAIS DO GO, GOIMZ2, GOIMZ3 E GOIMZ4.



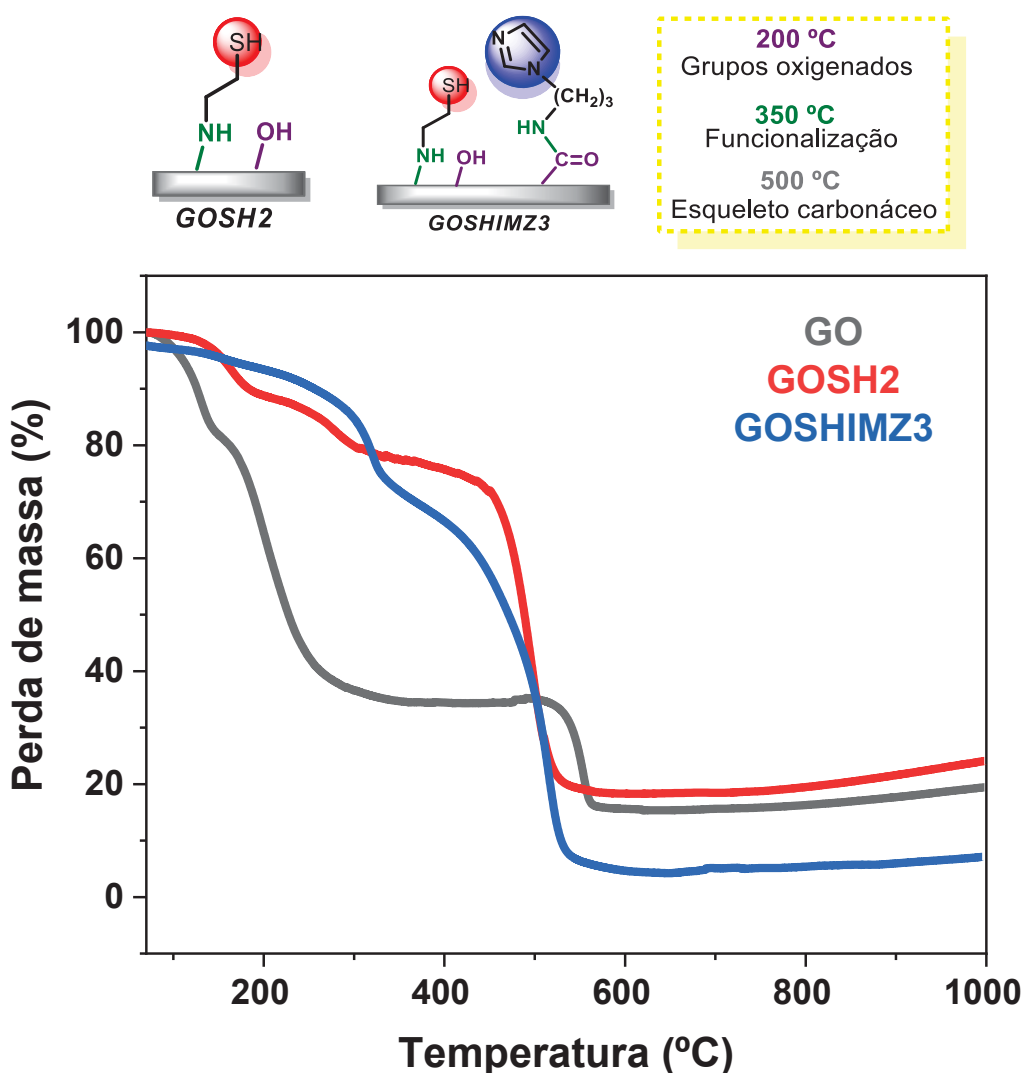
FONTE: o autor (2021).

A bifuncionalização foi realizada utilizando como material de partida o **GO** funcionalizado com CA (**GOSH2**), visto que com API, a funcionalização *via* epóxido não foi bem-sucedida. Assim, optou-se por funcionalizar os sítios de epóxidos com CA (**GOSH2**) e em seguida os sítios de ácidos carboxílicos com API (**GOSHIMZ3**). Assim, se espera que tenha grupos funcionalizados nas bordas (API) e no plano basal (CA)

da folha de **GO**, correspondendo aos sítios precursores de ácidos carboxílicos e epóxidos, respectivamente.

Na FIGURA 35A e B está apresentada a análise térmica dos materiais **GO**, **GOSH2** e **GOSHIMZ3**. É possível verificar eventos de perdas de massa referente à água adsorvida, aos grupos oxigenados da estrutura do **GO** e ao esqueleto carbonáceo. Além disto, verifica-se eventos referente à funcionalização que ocorre em torno de 200 e 400 °C. Esta perda presente no **GOSH2** torna-se mais acentuada para **GOSHIMZ3**. Isto indica que ocorre um incremento dos grupos funcionalizados na superfície do **GO**, resultado da bifuncionalização eficiente.

FIGURA 35 – ANÁLISE TÉRMICA DOS NANOMATERIAIS EM (A) **GO** E **GOSH2**, E (B) **GO** E **GOSHIMZ3**.



FONTE: o autor (2021).

É possível confirmar que ocorre um aumento no valor da porcentagem do evento de perda de massa de funcionalização após segunda etapa de funcionalização (indo de **GOSH2** para **GOSHIMZ3**) na TABELA 15, na qual verifica-se o valor de perda de massa referente ao intervalo de funcionalização, que para o nanomaterial **GOSH2** é de 15,5 % enquanto que para o nanomaterial **GOSHIMZ3** esse evento de funcionalização é de 23,1 %, indicando que houve a bifuncionalização.

Esta segunda etapa, que ocorre após a formação do nanomaterial **GOSH2** via epóxidos, é responsável pela formação do **GOSHIMZ3**, que por sua vez ocorreu uma funcionalização *via* ácidos carboxílicos. Desta forma, é confirmado o sucesso da reação de bifuncionalização dos grupos epóxidos + ácidos carboxílicos. Contudo, comparando com a bifuncionalização apenas *via* ácidos carboxílicos, verifica-se que esta rota utilizada para o **GOSHIMZ3** (23,1 %) obtém um nanomaterial com grau de funcionalização maior que para o nanomaterial **GOSHIMZ1** (24,7 % - por adição consecutiva dos funcionalizantes) obtido pelos ácidos carboxílicos, porém próximo ao grau de funcionalização do **GOSHIMZ2** (38,1 %) por carboxílicos obtido pela adição dos funcionalizantes com intervalos de 6h entre eles. Portanto os nanomateriais bifuncionalizados com maior grau de funcionalização são: **GOSHIMZ2**, funcionalização apenas *via* ácidos carboxílicos e **GOSHIMZ3**, funcionalização *via* epóxidos e ácidos carboxílicos.

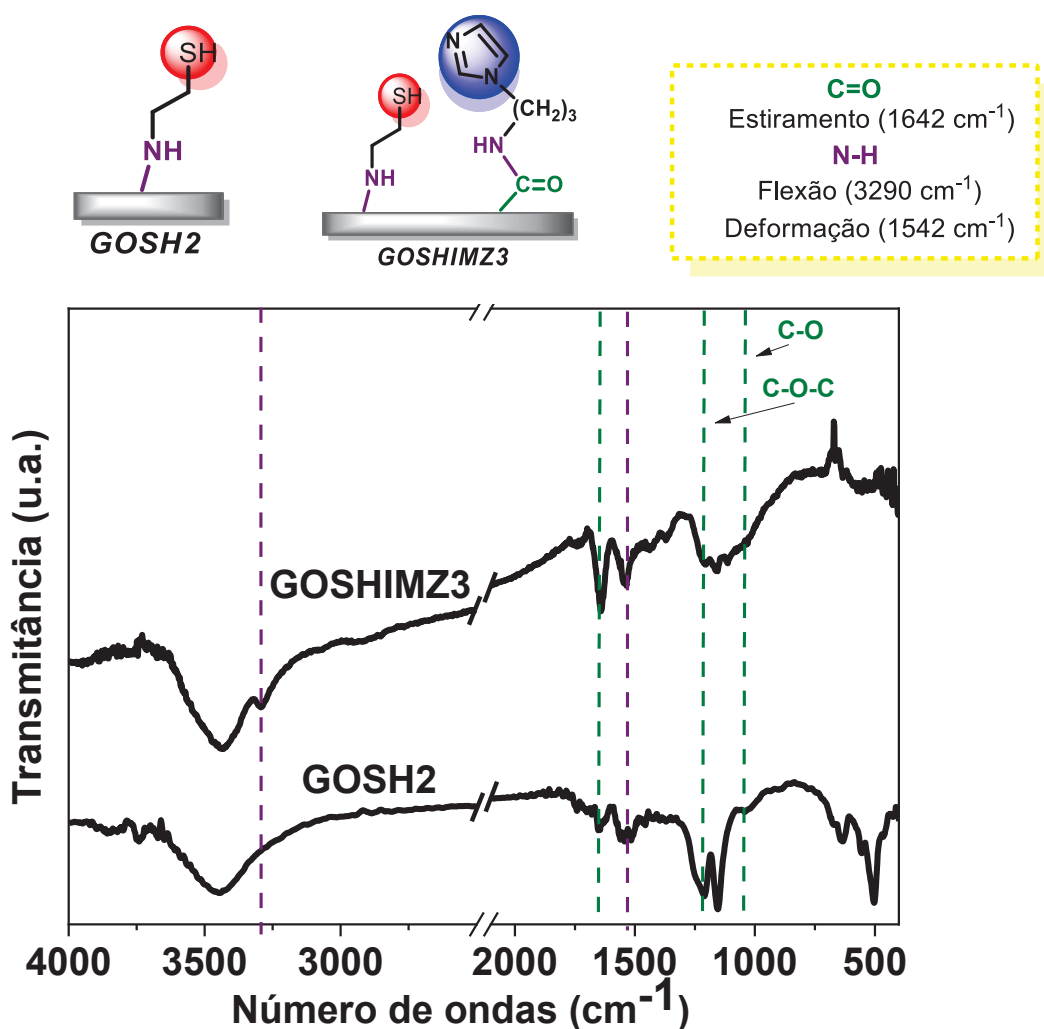
TABELA 15 – VALORES TERMOGRAVIMÉTRICOS DE TEMPERATURA COM SUAS RESPECTIVAS PERDAS DE MASSA DOS NANOMATERIAIS DE **GO**, **GOSH2** E **GOSHIMZ3**.

	GO		GOSH2	GOSHIMZ3
T (°C) / Perda de massa (%)	70-150/ 21,4	156-360/ 55,1	98-215/ 14,4	96-250/ 4,5
			203-378/ 15,5	260-377/ 23,1
	459-600/ 21,98		380-593/ 58,65	394-600/ 64,2

Na FIGURA 36 são apresentados os espectros de infravermelho referentes ao nanomaterial bifuncionalizado **GOSHIMZ3** e seu respectivo nanomaterial monofuncionalizado, **GOSH2**. Esses espectros foram obtidos por pastilha de KBr, uma

vez que ao realizar as análises por ATR foram obtidos espectros com baixa qualidade. Observa-se uma mudança, como intensidade e alargamento, no perfil das bandas referentes aos grupos epóxidos, em  $1035\text{ cm}^{-1}$  e  $1218\text{ cm}^{-1}$ , quando comparadas ao **GO**. Estas bandas são referentes a estiramento alcóxi (C-O) e epóxidos (C-O-C), respectivamente, o que pode ser um indicativo de modificação nesses grupos, indicando a funcionalização.

FIGURA 36 – ESPECTROS FTIR OBTIDOS COM PASTILHAS DE KBR DOS NANOMATERIAIS **GOSH2** E **GOSHIMZ3** FUNCIONALIZADOS VIA EPÓXIDOS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.



FONTE: o autor (2021).

Ainda sobre a FIGURA 36, para o nanomaterial bifuncionalizado **GOSHIMZ3** é verificado o surgimento de novas bandas, como as bandas em  $3290\text{ cm}^{-1}$ ,  $1642\text{ cm}^{-1}$  e  $1542\text{ cm}^{-1}$  relacionadas a flexão N-H, estiramento C=O e estiramento C-N

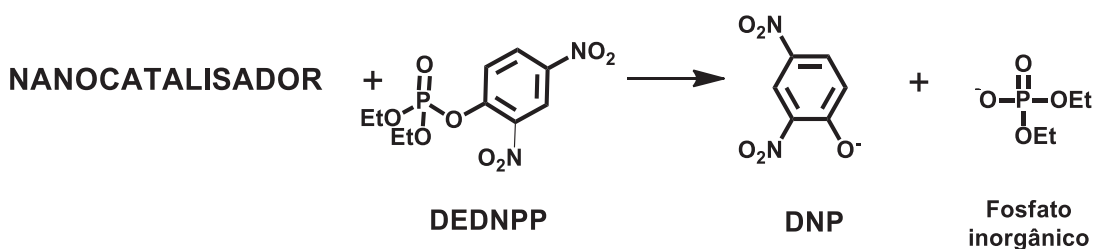
desacoplado, respectivamente, todos de amida. Também constam bandas na região do anel imidazólico como as bandas de estiramento C-N entre  $1365\text{ cm}^{-1}$  e  $1430\text{ cm}^{-1}$ . Tais bandas indicam que a funcionalização com API foi eficiente nos grupos carboxílicos, sugerindo que o material bifuncionalizado ilustrado na FIGURA 19 foi obtido com sucesso.

Os resultados sugerem sucesso na funcionalização combinada *via* sítios de epóxidos e ácidos carboxílicos. Análises complementares ainda serão necessárias, principalmente por XPS e Raman. Não foi possível concluí-las devido à pandemia de COVID-19, dificuldade de acesso aos equipamentos e, também, ao fato que estes ficarem inoperantes por problemas técnicos.

### 3.3 APLICAÇÃO DOS NANOMATERIAIS EM CATÁLISE

Os nanomateriais obtidos foram aplicados como nanocatalisador na desfosforilação da molécula modelo e simulante de pesticida, DEDNPP. Essa é uma proposta de neutralização que poderia ser estendida para outros organofosforados tóxicos como agroquímicos e armas químicas. A reação foi acompanhada pela formação do DNP, produto da degradação do DEDNPP (FIGURA 37). Para acompanhar a eficácia da reação foi monitorada a absorção do produto DNP por espectroscopia UV-Vis.

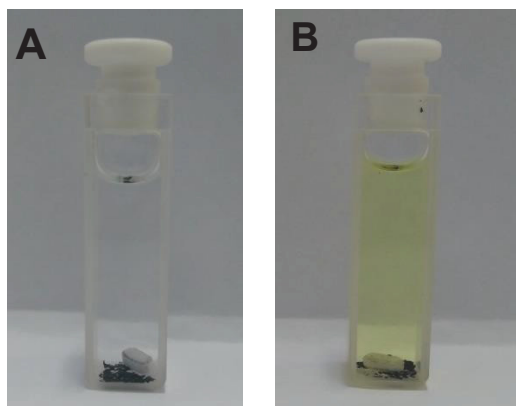
FIGURA 37 – REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP.



FONTE: o autor (2021).

Na FIGURA 38 é ilustrado o meio reacional antes e depois da reação, no qual inicialmente trata-se de uma suspensão incolor e após a formação do produto reacional há a mudança de coloração do meio para a cor amarela, que está de acordo com o esperado devido à formação do produto fenólico colorido.<sup>92</sup>

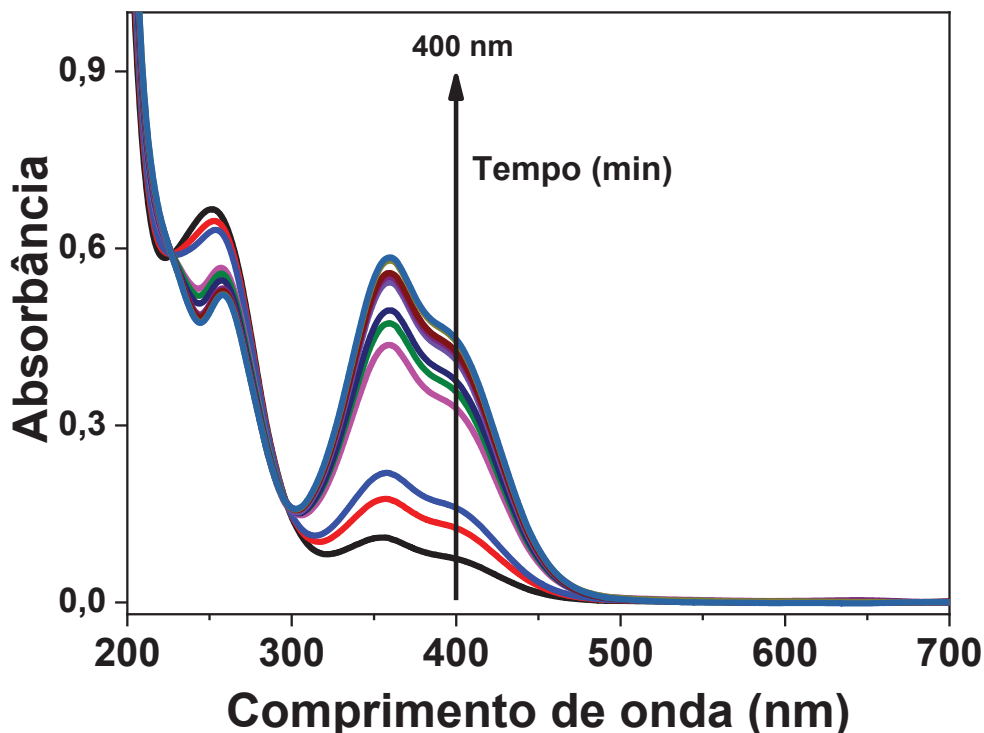
FIGURA 38 – REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP UTILIZANDO OS NANOMATERIAIS A) ANTES E B) DEPOIS DA REAÇÃO (COMPORTAMENTO SIMILAR PARA TODOS OS NANOMATERIAIS).



FONTE: o autor (2019).

A reação é acompanhada por absorção na região do UV-Vis, como pode ser observado na FIGURA 39, na qual é apresentado o espectro da cinética da reação de degradação do DEDNPP na presença de um nanocatalisador. É possível verificar um gráfico que relaciona a absorbância pelo comprimento de onda, no qual se destaca a banda de absorção intensa em 400 nm na região do visível, referente à absorção do produto da reação, o DNP. A reação foi acompanhada em diferentes intervalos de tempo, de forma que é possível verificar o aumento desta banda, indicando a eficiência do nanocatalisador. O comportamento do perfil cinético (presença da banda em 400 nm) é análogo para todos os nanocatalisadores funcionalizados (**GOSH1**, **GOSH2**, **GOIMZ1**, **GOSHIMZ1**, **GOSHIMZ2** e **GOSHIMZ3**).

FIGURA 39 – ESPECTROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP ( $6 \times 10^{-5}$  MOL.L<sup>-1</sup>) COM O NANOMATERIAL **GOSH1** EM pH 8,5 RELACIONANDO ABSORBÂNCIA VS COMPRIMENTO DE ONDA (COMPORTAMENTO ANÁLOGO PARA TODOS).



FONTE: o autor (2021).

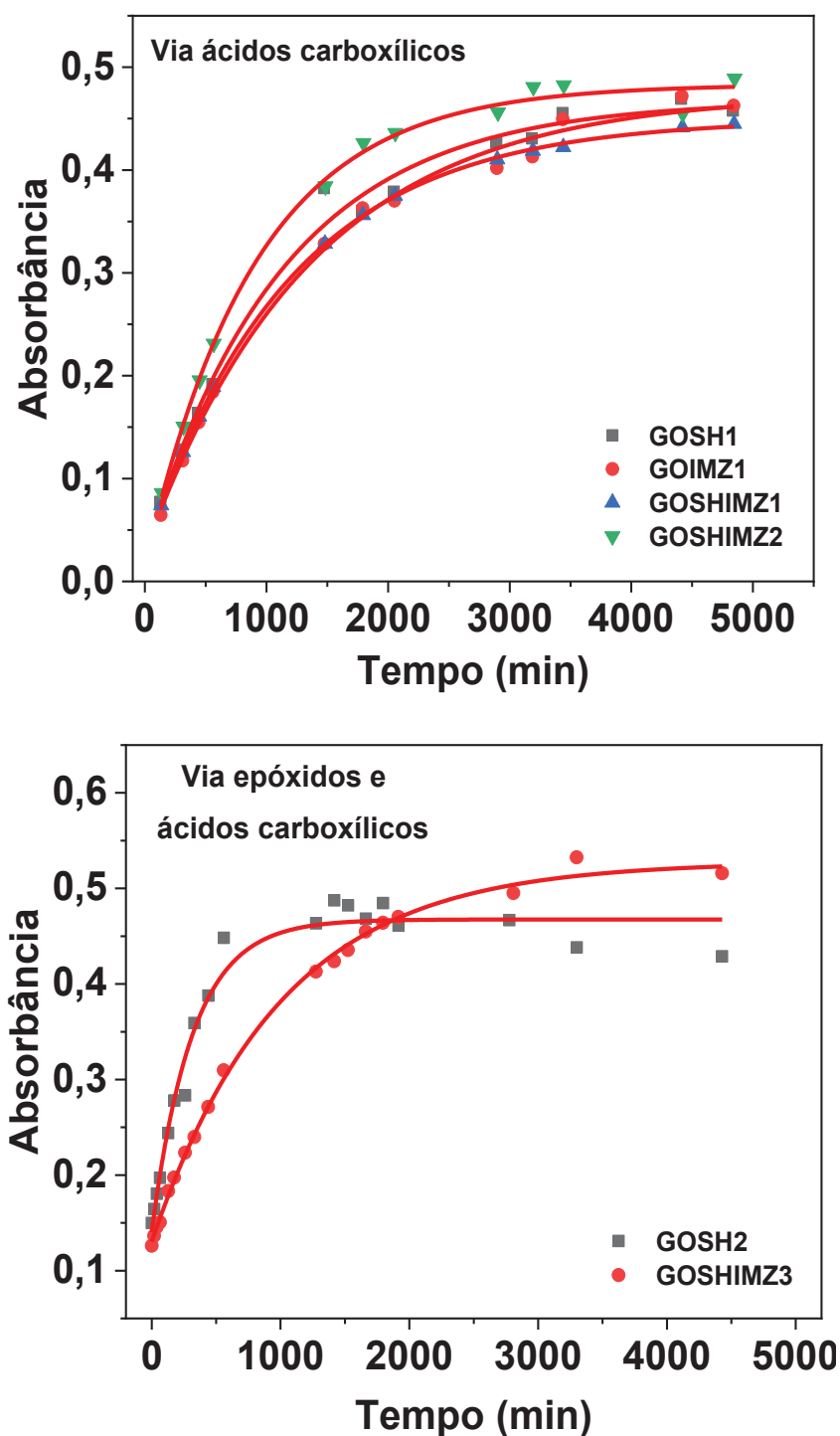
Na FIGURA 40 são apresentados os perfis cinéticos da reação de desfosforilação do DEDNPP, nos quais estão relacionados com a absorbância em 400 nm pelo tempo. Em (A) estão os perfis obtidos utilizando os nanocatalisadores funcionalizados via ácidos carboxílicos (**GOSH1**, **GOIMZ1**, **GOSHIMZ1** e **GOSHIMZ2**) e em (B) os nanocatalisadores obtidos via epóxidos + ácidos carboxílicos (**GOSH2** e **GOSHIMZ3**). Estes perfis cinéticos seguem comportamento típico de formação de produto e foram ajustados pela equação de pseudo-primeira ordem (1). A dedução da equação está no material anexo.

$$A_t = A_0 + (A_{\infty} - A_0)(1 - e^{-k \cdot t}) \quad (1)$$

Onde  $A_t$  é a absorbância no tempo  $t$ ,  $A_0$  é a absorbância no tempo zero,  $k$  é a constante da velocidade de reação e  $t$  é o tempo.



FIGURA 40 – PERFIS CINÉTICOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM DA REAÇÃO DE DESFOSFORILAÇÃO DO DEDNPP RELACIONANDO ABSORBÂNCIA (EM 400 NM) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA NANOCATALISADORES OBTIDOS VIA FUNCIONALIZAÇÃO NOS ÁCIDOS CARBÓXILICOS E VIA GRUPOS EPÓXIDOS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.



FONTE: o autor (2021).

A partir do ajuste dos dados dos perfis cinéticos da FIGURA 40 pode-se obter os valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem que são apresentados na TABELA 16. Na tabela também é possível verificar as constantes de segunda ordem ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ), a qual é obtida pela razão entre a constante de pseudo-primeira ordem e a massa total utilizada de nanocatalisador.<sup>45</sup> Essa é uma forma de poder comparar a atividade catalítica dos catalisadores entre si e com outros da literatura.

É possível obter o incremento catalítico das reações na presença dos nanocatalisadores, utilizando os valores das constantes de velocidade, apresentados também na TABELA 16. Esse incremento é obtido comparando a constante da reação espontânea de hidrólise do DEDNPP ( $k_{\text{H}_2\text{O}}$ ) com a constante catalítica de cada reação por meio da relação de  $k_{\text{CAT}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$ .<sup>45</sup> Esses valores mostram que para todas as reações os nanocatalisadores contribuíram significativamente para o aumento da velocidade destas reações, resultando em incrementos na ordem de  $10^3$ . O tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) para as reações são em torno de 1 min para todos os nanocatalisadores (considerando uma massa 1 g do catalisador). Destaca-se que o **GO** não apresenta atividade catalítica significativa. Também foi realizada a cinética dos reagentes de acoplamento EDC/NHS com o DEDNPP o qual apresentou valor de constante de velocidade de  $4,97 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , valor menor que as constantes obtidas pelos nanomateriais.

Dentre os valores das constantes obtidas é possível verificar algumas tendências quando relacionados os nanocatalisadores. Ao analisar apenas os nanocatalisadores obtidos *via* funcionalização nos ácidos carboxílicos (**GOSH1**, **GOIMZ1**, **GOSHIMZ1** e **GOSHIMZ2**) observa-se constantes de velocidade na mesma ordem de grandeza, as quais variam entre 0,55 e 0,62  $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ . Já para os nanocatalisadores obtidos *via* funcionalização nos grupos epóxidos e ácidos carboxílicos, **GOSH2** e **GOSHIMZ3**, os valores das constantes são de 1,75 e 0,83  $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ . Este comportamento mostra que a funcionalização realizada *via* grupos epóxidos e grupos carboxílicos forma um material com propriedades catalíticas mais vantajosas quando comparado com a funcionalização realizada apenas pelos grupos carboxílicos. Até o momento, todos os nanocatalisadores desenvolvidos no nosso grupo eram obtidos *via* ácidos carboxílicos, então esses resultados com grupos epóxidos expandem as possibilidades para uma nova geração de novos nanocatalisadores. Ressalta-se o valor para o nanomaterial monofuncionalizado, **GOSH2**, que apresentou o maior valor entre os nanocatalisadores obtidos.<sup>29</sup> Portanto,

nota-se que é um material altamente promissor para catálise com organofosforados, inclusive quando comparado com demais nanocatalisadores obtidos pelo grupo.<sup>6</sup> Isto mostra o potencial de explorar a funcionalização em diferentes grupos oxigenados do GO.

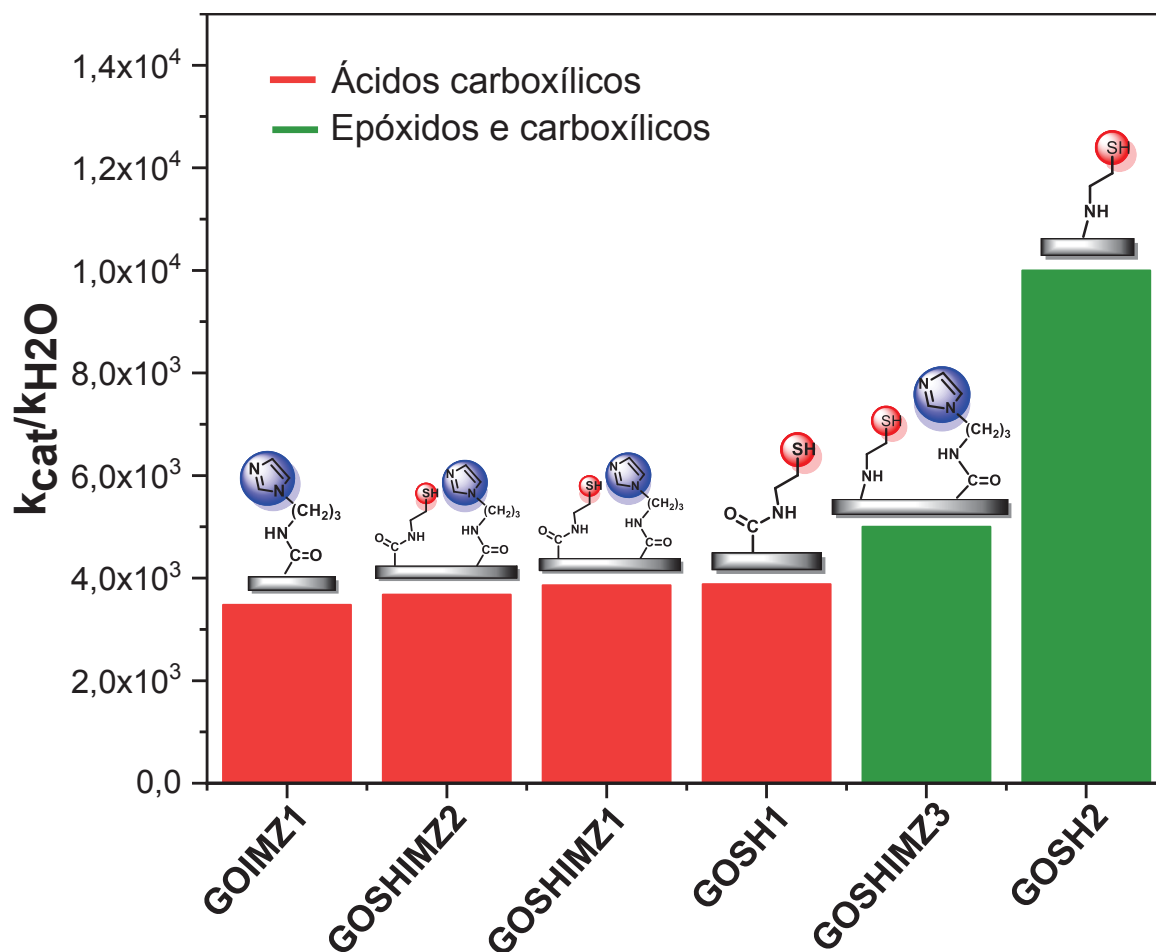
TABELA 16 – DADOS CINÉTICOS DOS NANOCATALISADORES NA REAÇÃO COM DEDNPP.

	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k \text{ (min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	Incremento $k_{\text{CAT}}/k_{\text{H}_2\text{O}}^a$	$t_{1/2} \text{ (min)}^b$
<b>GOSH1</b>	$8,76 \times 10^{-4}$	0,62	$3,88 \times 10^3$	1,12
<b>GOSH2</b>	$3,15 \times 10^{-3}$	1,75	$1 \times 10^4$	0,39
<b>GOIMZ1</b>	$7,30 \times 10^{-4}$	0,56	$3,48 \times 10^3$	1,24
<b>GOSHIMZ1</b>	$8,35 \times 10^{-4}$	0,62	$3,86 \times 10^3$	1,12
<b>GOSHIMZ2</b>	$1,09 \times 10^{-3}$	0,59	$3,68 \times 10^3$	1,17
<b>GOSHIMZ3</b>	$1 \times 10^{-3}$	0,83	$5 \times 10^3$	0,84

<sup>a</sup>Considerando a constante para reação espontânea do DEDNPP =  $1,29 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ . <sup>b</sup> Considerando 1 g de cada catalisador.<sup>51</sup>

Analisando o incremento catalítico ( $k_{\text{cat}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$ ) dessas reações em um gráfico de barras (FIGURA 41) é possível observar de forma mais destacada as disparidades entre os incrementos de acordo com o nanomaterial. Para os nanomateriais funcionalizados *via* ácidos carboxílicos (cor vermelha), observa-se que para os monofuncionalizados os incrementos é de  $3,88 \cdot 10^3$  para **GOSH1** e  $3,48 \cdot 10^3$  para **GOIMZ1**. Para os bifuncionalizados o valor é de  $3,86 \cdot 10^3$  e  $3,68 \cdot 10^3$ . Todos esses valores mostram que os incrementos catalíticos são próximos tanto para os mono- como para os bi-funcionalizados *via* ácidos carboxílicos. Para os nanomateriais funcionalizados *via* epóxidos e ácidos carboxílicos (cor verde), o bifuncionalizado apresenta um valor de  $5 \cdot 10^3$ , acima da média dos outros catalisadores bifuncionalizados. E para o monofuncionalizado *via* epóxidos **GOSH2** o valor da constante é de  $1 \cdot 10^4$ , sendo a maior constante dentre esses nanomateriais, sendo o nanomaterial com melhor desempenho catalítico.

FIGURA 41 – INCREMENTOS CATALÍTICOS PARA REAÇÃO COM DEDNPP COM NANOMATERIAIS.

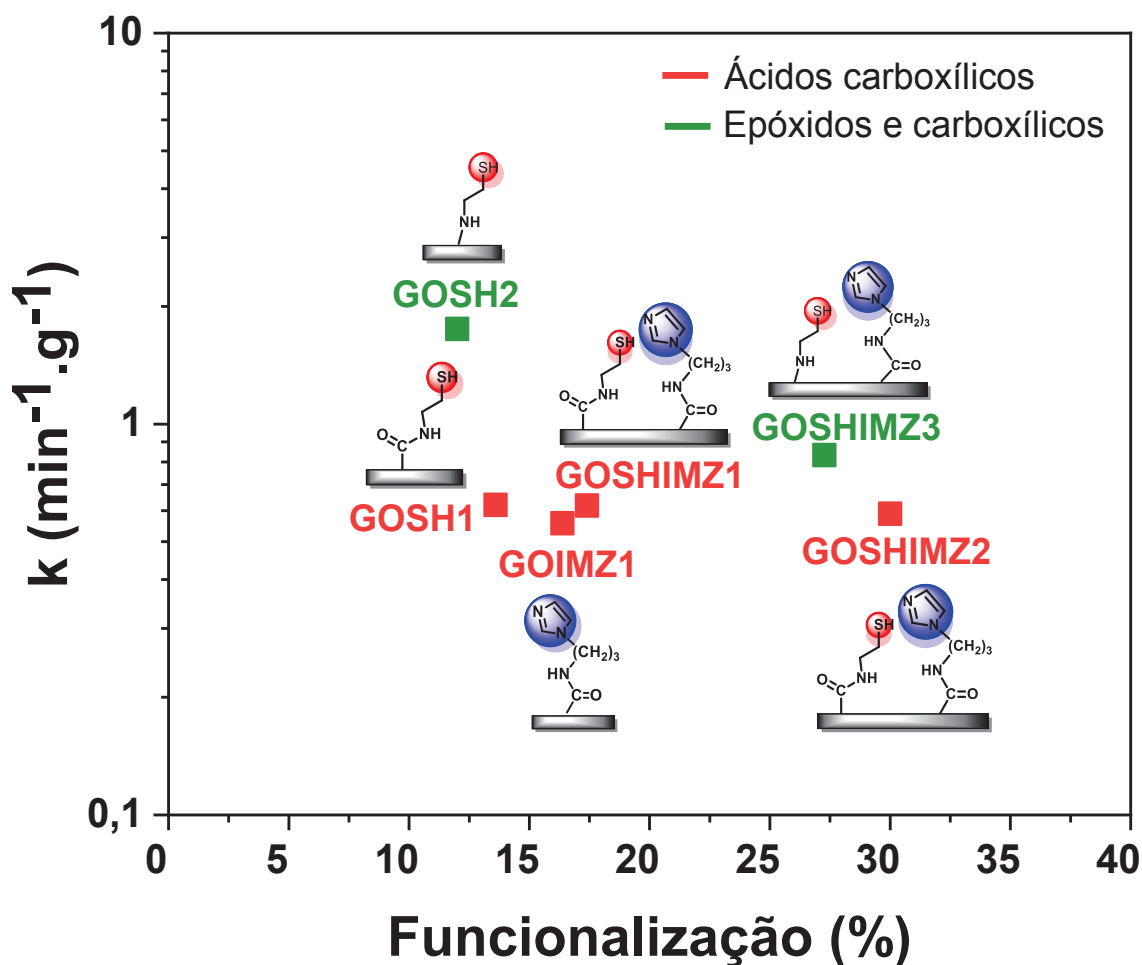


FONTE: o autor (2021).

Ainda sobre esses valores de constantes catalíticas, destaca-se um comportamento peculiar, que pode ser observado na FIGURA 42, onde é apresentada a relação entre a constante de velocidade obtida de cada nanocompósito em função da porcentagem de massa obtida no intervalo de funcionalização pelos dados de TGA (ou seja, o grau de funcionalização). Na figura, verifica-se que ao aumentar a porcentagem de grupos funcionalizados no nanomaterial não ocorre um aumento na velocidade da reação catalítica, mostrando que não se trata de uma relação direta e, portanto, a porcentagem funcionalizada não influencia diretamente na reatividade desses nanocatalisadores. Isto destaca a importância da funcionalização direcionada em grupos oxigenados do **GO**, visto que ao mudar a localização do grupo funcionalizado alterou-se a catálise. Isto pode ser visto quando comparado o **GOSH1** com o **GOSH2**, os quais possuem o mesmo grupo ancorado, neste caso a CA, e o

**GOSH1** (obtido *via* ácidos carboxílicos) é mais funcionalizado que o **GOSH2** (obtido *via* epóxidos), contudo a constante catalítica do **GOSH2** é significativamente maior. Trata-se do primeiro trabalho que explora a importância da relação entre constante catalítica de nanocatalisadores de material de carbono e a posição de grupos funcionalizados no **GO**, o qual indica que a funcionalização nos grupos epóxidos parece ser mais promissor para catálise, uma vez que apresentou maior constante reportada até o momento. Isto abre precedentes para estudos futuros de neutralizações de organofosforados. Vale ressaltar que esta proposta de combinar dois grupos na superfície do **GO** é baseada na mimetização de sítio ativos das enzimas, as possuem grupos diversos em seus sítios que devido proximidade dentre eles, geram um sinergismo. Contudo, foi notado que ao combinar grupos diferentes obtém-se o mesmo desempenho catalítico que quando utilizado apenas um grupo. Isto pode ser justificado pela não proximidade dos grupos funcionalizantes, uma vez que ambos foram funcionalizados apenas nos ácidos carboxílicos, indicando que os ácidos carboxílicos do **GO** não estão próximos o suficiente para atuar com esse sinergismo entre grupos. Isto pode ser visto ao comparar o **GOSH1** com o **GOSHIMZ1**, os quais possuem a mesma constante e valores de funcionalização próximos, diferindo apenas na mono e bifuncionalização.

FIGURA 42 – RELAÇÃO DA PERDA DE MASSA DE FUNCIONALIZAÇÃO COM A CONSTATANTE DE VELOCIDADE DE CADA NANOMATERIAL SINTETIZADO ATÉ O MOMENTO.

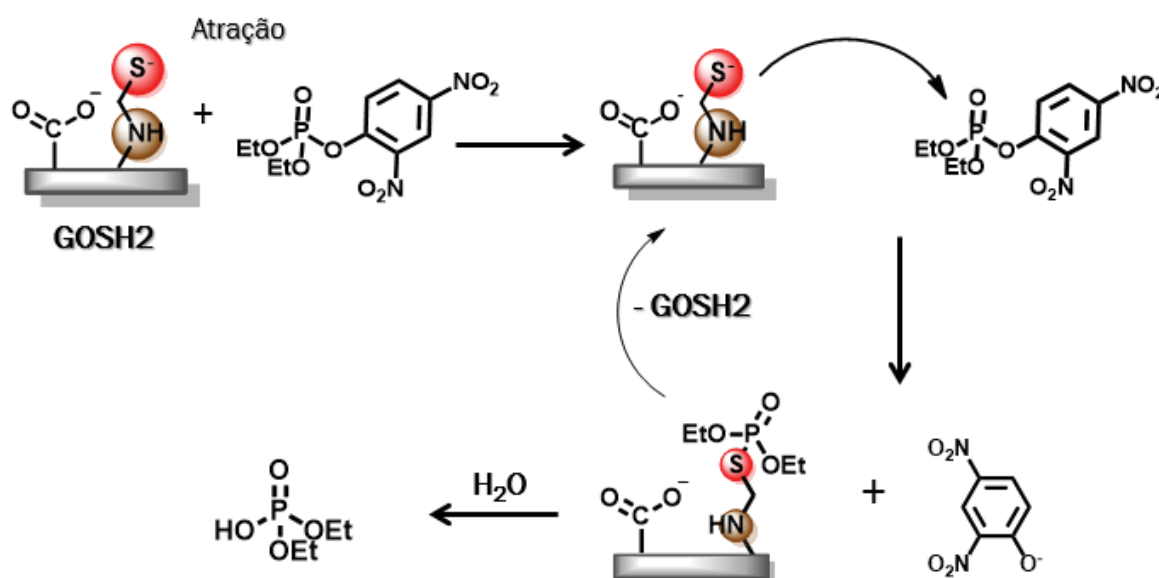


FONTE: o autor (2021).

Uma explicação possível para o maior incremento catalítico para o nanomaterial **GOSH2** é a atuação de algum efeito de atração próximo aos sítios de epóxidos. Os grupos epóxidos estão no plano basal, onde também é possível interações  $\pi-\pi$  entre a folha de grafeno e o organofosforado. Assim, essa atração favorável aproxima mais eficientemente o organofosforados para os grupos de tiol que estão nos sítios epóxidos, tornando a reação mais efetiva. Assim, esse efeito pode provocar a proximidade dos organofosforados com o nanocatalisador, para que em seguida, ocorra ataque no centro eletrofílico do DEDNPP, ocorrendo a clivagem da ligação P-O, levando a um intermediário fosforilado (menos tóxico), que posteriormente é hidrolisado, gerando o produto da reação e, em seguida, a

reciclagem do nanocatalisador (FIGURA 39). Foi realizado testes de reciclagem para observar se o catalisador apresenta comportamento de regeneração, sendo confirmada a reciclagem do nanomaterial **GOSH2** na reação de reutilização com DEDNPP (ver anexo).

FIGURA 43 – MECANISMO PROPOSTO PARA REAÇÃO DOS NANOCATALISADORES VIA EPÓXIDOS COM DEDNPP.

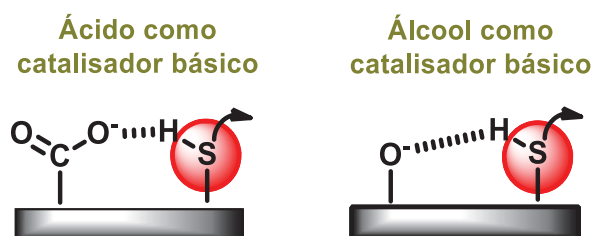


FONTE: o autor (2021).

Ainda sobre os mecanismos da reação entre **GOSH2** e DEDNPP, pode haver catálise básica por grupos vizinhos (álcoois, ácidos) da folha do grafeno. Para verificar essa possibilidade foi realizado efeito isotópico de solvente para averiguar se ocorreu alguma transferência de hidrogênio responsável pelo aumento ou diminuição da catálise (ver anexo). Contudo, não foi notada mudanças no valor da constante de velocidade ( $k_{D2O}=k_{H2O}$ ), indicando que não ocorre nenhum efeito de troca de hidrogênio determinante na reação. Qualquer tipo de catálise básica (ou ácida) deveria levar a mudanças significativas de efeito isotópico, mas essa análise é em geral para sistemas homogêneos. Para sistemas heterogêneos, o processo de troca de hidrogênio e deutério pode se diferenciado e mais complexo. Assim, a assistência

por grupos vizinhos através de catálise básica não pode ser totalmente descartada (FIGURA 44).

FIGURA 44 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DE POSSÍVEIS CATALISADORES BÁSICOS.

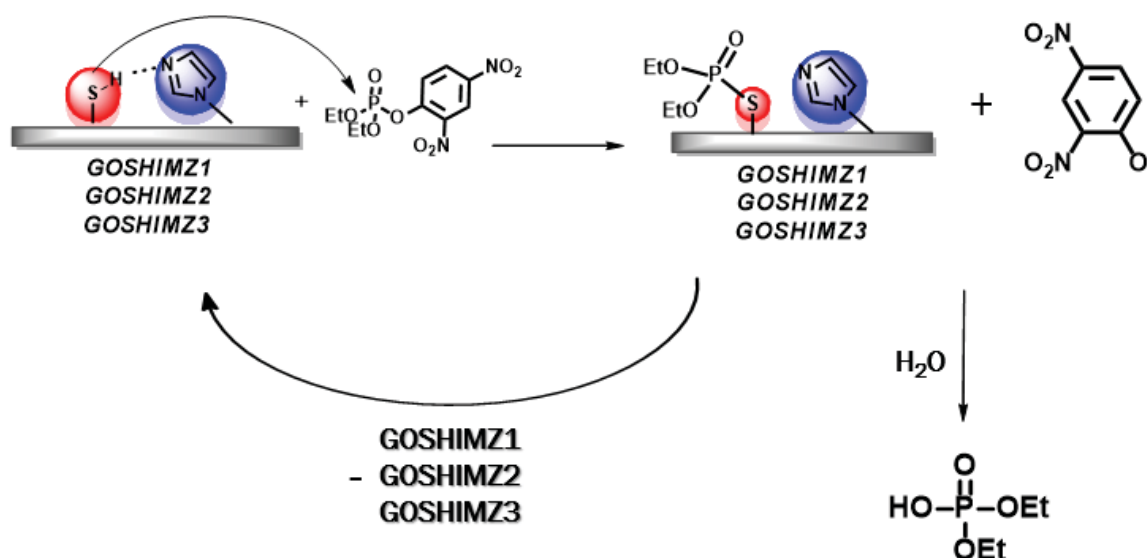


FONTE: o autor (2021).

Para os nanomateriais bifuncionalizados, o mecanismo proposto envolve a transferência de hidrogênio através de uma catálise básica entre os grupos próximos, que torna o grupo tiol mais nucleofílico, inspirado na enzima *cisteína protease*. Contudo, no caso da bifuncionalização dos ácidos carboxílicos (**GOSHIMZ1** e **GOSHIMZ2**), por se tratar da funcionalização apenas nos grupos oxigenados de ácidos carboxílicos essa proximidade pode não estar ocorrendo, uma vez que esses grupos oxigenados tendem a não estarem próximos um dos outros. Mas para a amostra bifuncionalizada *via* ácido carboxílico e epóxidos (**GOSHIMZ3**) é possível verificar um aumento com relação da atividade catalítica. Isto pode estar associado a algum efeito de transferência entre esses grupos funcionalizados, uma vez que grupos carboxílicos e epóxidos podem estar próximos, como também pode ter contribuição do efeito de vizinhança citado para amostra monofuncionalizada *via* epóxidos. Na FIGURA 45 consta o mecanismo proposto para as reações de detoxificação dos nanomateriais bifuncionalizados com DEDNPP. De qualquer forma, essa catálise bifuncional não parece melhorar significativamente a atividade comparada com o nanocatalisador monofuncionalizado **GOSH2**, que apresenta a maior atividade catalítica dentre todos os materiais.



FIGURA 45 – MECANISMO PROPOSTO PARA REAÇÃO DOS NANOCATALISADORES BIFUNCIONALIZADOS VIA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COM DEDNPP.



FONTE: o autor (2021).

Diante dos resultados apresentados da catálise pode-se afirmar que os nanomateriais funcionalizados possuem elevado potencial para degradação de pesticidas. Esta degradação é possível por meio do mecanismo que consiste no ataque dos grupos funcionalizados na estrutura do **GO** aos centros eletrofílicos destes organofosforados (que no caso do DEDNPP, consiste no fósforo). Esta propriedade catalítica ocorre nos nanomateriais monofuncionalizados e bifuncionalizados, de forma que a funcionalização seletiva dos grupos funcionalizantes nos grupos oxigenados do GO é uma estratégia, uma vez que os resultados obtidos indicam a influência de outros efeitos, como efeito de vizinhança na catálise. Técnicas avançadas de mapeamento dos grupos oxigenados no **GO** são importantes para resultados mais conclusivos. Portanto, modular as propriedades destes nanomateriais *via* a funcionalização direcionada dos grupos oxigenados do **GO** é uma proposta inovadora e promissora. Para aprimorar tais propriedades pretende-se variar o grau de oxidação do **GO** para assim poder estudar melhor os efeitos que esta funcionalização pode ter sobre estes materiais. Ainda, espera-se combinar técnicas mais avançadas que indiquem em que posição estão funcionalizados no **GO**, para compreender melhor o efeito da vizinhança na catálise. De fato, no meio da folha de **GO**, espera-se que tenham interações hidrofóbicas que prevaleçam, que permite uma

adsorção do organofosforado mais efetivo. Já nas bordas da folha de **GO**, tem-se um caráter mais hidrofílico. Por fim, existe a possibilidade de cooperação de grupo vizinhos na catálise, por exemplo os grupos -OH e ácidos (remanescentes) podem auxiliar na reação como co-catalisadores ácidos/básicos.

#### 4 CONCLUSÃO

Desenvolvemos funcionalizações a partir de reações entre CA, API e **GO**, no qual foram exploradas rotas e combinações de grupos, como por exemplo mono e bifuncionalizações. Além disto, a funcionalização foi direcionada aos grupos oxigenados nos quais desejou-se modificar, explorando grupos de ácidos carboxílicos e epóxidos. Essas funcionalizações ocorreram de forma covalente, permitindo maior estabilidade dos grupos funcionalizantes no **GO**, algo de extrema importância para diversas aplicações. Foram exploradas técnicas de caracterização como TGA, FTIR, RAMAN e XPS. Estas foram de grande relevância para caracterizar qualitativa- e quantitativamente o grau de funcionalização dos nanomateriais, além de confirmar as combinações dos grupos funcionalizados. Ao total, no trabalho foram desenvolvidos 19 nanomateriais, em que foram escolhidas as melhores rotas. As metodologias das reações foram divididas em duas partes: funcionalização por ácidos carboxílicos e funcionalização por epóxidos, e para cada uma das partes foram exploradas metodologias de monofuncionalização e bifuncionalização. Todos os nanomateriais foram aplicados para degradação do organofosforado DEDNPP a fim de avaliar o potencial catalítico desses nanomateriais como nanocatalisadores em processos de neutralização de agentes altamente tóxicos.

O grau de funcionalização dos nanomateriais foi avaliado por TGA, nos quais verificou-se o surgimento de eventos de perda de massa adicional referente aos grupos funcionalizados. Além disto, por esta técnica também foi verificada a diminuição dos grupos oxigenados do **GO**, indicando que foram funcionalizados. Pelo FTIR foi confirmada que a funcionalização ocorre por ligação amídica, para os nanomateriais funcionalizados *via* ácidos carboxílicos, e indicando formação de ligação de amina secundária, para os nanomateriais funcionalizados por epóxidos. O XPS, técnica de grande relevância para o trabalho, contribuiu para diversas informações cruciais para entendimento do trabalho. Por meio dele, foi confirmada a bifuncionalização com CA e API nos grupos de ácidos carboxílicos de **GO**, além de

observado diversos picos referentes aos funcionalizantes. Também pelo XPS verificou-se a diminuição dos grupos oxigenados específicos do **GO** após a funcionalização.

A aplicação desses nanomateriais como catalisadores, foram realizadas com um análogo de pesticida, o DEDNPP. Os incrementos catalíticos alcançados foram na ordem de  $10^3$  e  $t_{1/2}$  que mostram a eficiência dos nanocatalisadores. Foi observado também que tanto o grau de funcionalização quanto os grupos oxigenados em que ocorrem as funcionalizações estão correlacionados com a atividade catalítica. Nos nanomateriais funcionalizados pelos ácidos carboxílicos as constantes de velocidade apresentaram comportamento linear de acordo com o grau de funcionalização de cada amostra, ou seja, quanto maior o grau maior é a constante. No caso dos bifuncionalizados, não foi notada diferenças significativas no valor da constante quando comparados com os monofuncionalizados. Para os nanomateriais funcionalizados pelos grupos epóxidos foram obtidos resultados inéditos de constante de velocidade, indicando que o grupo funcional oxigenado onde ocorre a funcionalização influencia mais na constante catalítica, que o grau de funcionalização. Ou seja, apesar de não apresentar o maior grau de funcionalização dentre os nanomateriais, a constante catalítica referente a eles são as maiores dentre todos os nanomateriais. Isto mostra que o grupo oxigenado funcionalizado possui grande diferencial para impactar no desempenho catalítico. Isto indica que ao funcionalizar grupos epóxidos ocorrem um sinergismo devido múltiplas catálises que contribuem para a destruição do DEDNPP. Como por exemplo, a atuação de efeitos de atração entre o nanocatalisador e o substrato (DEDNPP).

As estratégias utilizadas no trabalho geraram nanomateriais promissores, mostrando sucesso das sínteses utilizadas. Além do sucesso da aplicação desses nanomateriais, derivados de grafeno funcionalizados, como catalisadores. O trabalho mostra-se promissor também para explorar diversas outras metodologias, técnicas e possibilidades dentro do grupo e na área de nanomateriais funcionalizados.

Como perspectiva futura, visando entender melhor como a funcionalização está ocorrendo, podem ser utilizadas técnicas avançadas de mapeamento dos grupos oxigenados. Também podem ser realizadas diferentes funcionalizações alterando o grau de funcionalização do GO, a fim de observar como isto pode alterar o incremento catalíticos. Complementando os estudos, imagens de microscopia eletrônica podem ser obtidas para observar as características nanométricas dos diferentes materiais

funcionalizados. Também poderão ser realizadas titulações potenciométricas das amostras.

## REFERÊNCIAS

1. MELO, C. P. D.; PIMENTA, M. Nanociências e nanotecnologia. **Parcerias estratégicas**, v.9, n.18, p.09. 2010.
2. MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química nova**, v.35, n.7, p.1434. 2012.
3. ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v.36, n.10, p.1533. 2013.
4. REN, S.; RONG, P.; YU, Q. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review. **Ceramics International**, v.44, n.11, p.11940. 2018.
5. AHMAD, H.; FAN, M.; HUI, D. Graphene oxide incorporated functional materials: A review. **Composites Part B: Engineering**, v.145, p.270. 2018.
6. HOSTERT, L.; CAMPOS, R. B.; FONSACA, J. E. S.; SILVA, V. B.; BLASKIEVICZ, S. F.; FERREIRA, J. G. L.; TAKARADA, W.; NAIDEK, N.; SANTOS, Y. H.; NASCIMENTO, L. L. Q. Targeted catalytic degradation of organophosphates: pursuing sensors. **Pure and Applied Chemistry**, v.90, n.10, p.1593. 2018.
7. ZARBIN, A. J. G.; ORTH, E. S. ALGUMAS ESTRUTURAS DO CARBONO ELEMENTAR E SUA IMPORTÂNCIA PARA O DESENVOLVIMENTO E SOBERANIA DO BRASIL. **Química Nova**, v.42, n.10, p.1225. 2019.
8. HILLIER, N.; YONG, S.; BEEBY, S. The good, the bad and the porous: A review of carbonaceous materials for flexible supercapacitor applications. **Energy Reports**, v.6, p.148. 2020.
9. LAYEK, R. K.; NANDI, A. K. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene. **Polymer**, v.54, n.19, p.5087. 2013.
10. MAO, H. Y.; LAURENT, S.; CHEN, W.; AKHAVAN, O.; IMANI, M.; ASHKARRAN, A. A.; MAHMOUDI, M. Graphene: promises, facts, opportunities, and challenges in nanomedicine. **Chemical reviews**, v.113, n.5, p.3407. 2013.
11. DREYER, D. R.; RUOFF, R. S.; BIELAWSKI, C. W. From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its future. **Angewandte Chemie International Edition**, v.49, n.49, p.9336. 2010.
12. KIM, S.; CHOI, K.; PARK, S. Solvothermal reduction of graphene oxide in dimethylformamide. **Solid State Sciences**, v.61, p.40. 2016.

13. NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, v.306, n.5696, p.666. 2004.
14. DREYER, D. R.; TODD, A. D.; BIELAWSKI, C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v.43, n.15, p.5288. 2014.
15. ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene. **Chemical reviews**, v.110, n.1, p.132. 2009.
16. YANG, W.; CHEN, G.; SHI, Z.; LIU, C.-C.; ZHANG, L.; XIE, G.; CHENG, M.; WANG, D.; YANG, R.; SHI, D. Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. **Nature materials**, v.12, n.9, p.792. 2013.
17. HERNANDEZ, Y.; NICOLOSI, V.; LOTYA, M.; BLIGHE, F. M.; SUN, Z.; DE, S.; MCGOVERN, I. T.; HOLLAND, B.; BYRNE, M.; GUN'KO, Y. K. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature nanotechnology**, v.3, n.9, p.563. 2008.
18. SAGAR, R. U. R.; NAMVARI, M.; NAVALE, S. T.; STADLER, F. J. Synthesis of scalable and tunable slightly oxidized graphene via chemical vapor deposition. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.490, p.844. 2017.
19. SALVATIERRA, R. V.; SOUZA, V. H. R.; MATOS, C. F.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Graphene chemically synthesized from benzene at liquid-liquid interfaces. **Carbon**, v.93, p.924. 2015.
20. LOPES, L. C.; DA SILVA, L. C.; VAZ, B. G.; OLIVEIRA, A. R. M.; OLIVEIRA, M. M.; ROCCO, M. L. M.; ORTH, E. S.; ZARBIN, A. J. G. Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules. **Chemical science**, v.9, n.37, p.7297. 2018.
21. FANG, S.; LIN, Y.; HU, Y. H. Recent advances in green, safe, and fast production of graphene oxide via electrochemical approaches. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v.7, n.15, p.12671. 2019.
22. PEI, S.; WEI, Q.; HUANG, K.; CHENG, H.-M.; REN, W. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. **Nature communications**, v.9, n.1, p.1. 2018.
23. KUMAR, N.; SRIVASTAVA, V. C. Simple synthesis of large graphene oxide sheets via electrochemical method coupled with oxidation process. **ACS omega**, v.3, n.8, p.10233. 2018.
24. ZHU, C.; LIU, L.; FAN, M.; LIU, L.; DAI, B.; YANG, J.; SUN, D. Microbial oxidation of graphite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* CFMI-1. **RSC advances**, v.4, n.98, p.55044. 2014.

25. ZHU, C.; HAO, Q.; HUANG, Y.; YANG, J.; SUN, D. Microbial oxidation of dispersed graphite by nitrifying bacteria 2011.2. **Nanoscale**, v.5, n.19, p.8982. 2013.
26. LEE, H. C.; LIU, W.-W.; CHAI, S.-P.; MOHAMED, A. R.; AZIZ, A.; KHE, C.-S.; HIDAYAH, N. M.; HASHIM, U. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. **RSC advances**, v.7, n.26, p.15644. 2017.
27. ZHANG, Y. I.; ZHANG, L.; ZHOU, C. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. **Accounts of chemical research**, v.46, n.10, p.2329. 2013.
28. LIU, Y.; CHEN, Y. Synthesis of large scale graphene oxide using plasma enhanced chemical vapor deposition method and its application in humidity sensing. **Journal of Applied Physics**, v.119, n.10, p.103301. 2016.
29. MENG, L.-Y.; WANG, B.; MA, M.-G.; LIN, K.-L. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Materials Today Chemistry**, v.1, p.63. 2016.
30. TANG, L.; LI, X.; JI, R.; TENG, K. S.; TAI, G.; YE, J.; WEI, C.; LAU, S. P. Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets. **Journal of Materials Chemistry**, v.22, n.12, p.5676. 2012.
31. LU, Q.; WU, C.; LIU, D.; WANG, H.; SU, W.; LI, H.; ZHANG, Y.; YAO, S. A facile and simple method for synthesis of graphene oxide quantum dots from black carbon. **Green Chemistry**, v.19, n.4, p.900. 2017.
32. NISHINA, Y.; EIGLER, S. Chemical and electrochemical synthesis of graphene oxide—a generalized view. **Nanoscale**. 2020.
33. BRODIE, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. **Philosophical transactions of the Royal Society of London**, n.149, p.249. 1859.
34. STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v.31, n.2, p.1481. 1898.
35. BRISEBOIS, P. P.; SIAJ, M. Harvesting graphene oxide—years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. **Journal of Materials Chemistry C**, v.8, n.5, p.1517. 2020.
36. PARVEZ, K.; YANG, S.; FENG, X.; MÜLLEN, K. Exfoliation of graphene via wet chemical routes. **Synthetic Metals**, v.210, p.123. 2015.
37. MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Quim. Nova**, v.37, n.10, p.1639. 2014.



38. KUILA, T.; BOSE, S.; MISHRA, A. K.; KHANRA, P.; KIM, N. H.; LEE, J. H. Chemical functionalization of graphene and its applications. **Progress in Materials Science**, v.57, n.7, p.1061. 2012.
39. KANG, J. H.; KIM, T.; CHOI, J.; PARK, J.; KIM, Y. S.; CHANG, M. S.; JUNG, H.; PARK, K. T.; YANG, S. J.; PARK, C. R. Hidden second oxidation step of Hummers method. **Chemistry of Materials**, v.28, n.3, p.756. 2016.
40. CHEN, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, M.; YAO, B.; LI, Y.; HUANG, L.; LI, C.; SHI, G. Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups. **Chemical science**, v.7, n.3, p.1874. 2016.
41. HOFMANN, U.; KÖNIG, E. Untersuchungen über graphitoxyd. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v.234, n.4, p.311. 1937.
42. RUESS, G. Über das graphitoxyhydroxyd (graphitoxyd). **Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften**, v.76, n.3-5, p.381. 1947.
43. SCHOLZ, W.; BOEHM, H. P. Untersuchungen am graphitoxid. VI. Betrachtungen zur struktur des graphitoxids. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v.369, n.3-6, p.327. 1969.
44. NAKAJIMA, T.; MATSUO, Y. Formation process and structure of graphite oxide. **Carbon**, v.32, n.3, p.469. 1994.
45. LERF, A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. Structure of graphite oxide revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.102, n.23, p.4477. 1998.
46. SZABÓ, T.; BERKESI, O.; FORGÓ, P.; JOSEPOVITS, K.; SANAKIS, Y.; PETRIDIS, D.; DÉKÁNY, I. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. **Chemistry of materials**, v.18, n.11, p.2740. 2006.
47. NEKAHI, A.; MARASHI, S. P. H.; D HAGHSHENAS, F. Modified structure of graphene oxide by investigation of structure evolution. **Bulletin of Materials Science**, v.38, n.7, p.1717. 2015.
48. DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical society reviews**, v.39, n.1, p.228. 2010.
49. BOTTARI, G.; HERRANZ, M. Á.; WIBMER, L.; VOLLAND, M.; RODRÍGUEZ-PÉREZ, L.; GULDI, D. M.; HIRSCH, A.; MARTÍN, N.; D'SOUZA, F.; TORRES, T. Chemical functionalization and characterization of graphene-based materials. **Chemical Society Reviews**, v.46, n.15, p.4464. 2017.
50. FONSACA, J. E. S.; HOSTERT, L.; ORTH, E. S.; ZARBIN, A. J. G. Tailoring multifunctional graphene-based thin films: from nanocatalysts to SERS substrates. **Journal of Materials Chemistry A**, v.5, n.20, p.9591. 2017.

51. BLASKIEVICZ, S. F.; ENDO, W. G.; ZARBIN, A. J. G.; ORTH, E. S. Magnetic nanocatalysts derived from carbon nanotubes functionalized with imidazole: towards pesticide degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, p.118496. 2019.
52. EIGLER, S.; HIRSCH, A. Chemistry with graphene and graphene oxide—challenges for synthetic chemists. **Angewandte Chemie International Edition**, v.53, n.30, p.7720. 2014.
53. GEORGAKILAS, V.; OTYEPKA, M.; BOURLINOS, A. B.; CHANDRA, V.; KIM, N.; KEMP, K. C.; HOBZA, P.; ZBORIL, R.; KIM, K. S. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. **Chemical reviews**, v.112, n.11, p.6156. 2012.
54. GEORGAKILAS, V.; TIWARI, J. N.; KEMP, K. C.; PERMAN, J. A.; BOURLINOS, A. B.; KIM, K. S.; ZBORIL, R. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. **Chemical reviews**, v.116, n.9, p.5464. 2016.
55. YU, W.; SISI, L.; HAIYAN, Y.; JIE, L. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. **RSC Advances**, v.10, n.26, p.15328. 2020.
56. NAVALON, S.; DHAKSHINAMOORTHY, A.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Carbocatalysis by graphene-based materials. **Chemical reviews**, v.114, n.12, p.6179. 2014.
57. KASPRZAK, A.; ZUCHOWSKA, A.; POPLAWSKA, M. Functionalization of graphene: does the organic chemistry matter? **Beilstein journal of organic chemistry**, v.14, n.1. 2018.
58. BASIUK, V. A.; ALZATE-CARVAJAL, N.; HENAO-HOLGUÍN, L. V.; RYBAK-AKIMOVA, E. V.; BASIUK, E. V. Coordination functionalization of graphene oxide with tetraazamacrocyclic complexes of nickel(II): Generation of paramagnetic centers. **Applied Surface Science**, v.371, p.16. 2016.
59. MAKTEDAR, S. S.; MEHETRE, S. S.; AVASHTHI, G.; SINGH, M. In situ sonochemical reduction and direct functionalization of graphene oxide: A robust approach with thermal and biomedical applications. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.34, p.67. 2017.
60. COLLINS, W. R.; LEWANDOWSKI, W.; SCHMOIS, E.; WALISH, J.; SWAGER, T. M. Claisen rearrangement of graphite oxide: a route to covalently functionalized graphenes. **Angewandte Chemie International Edition**, v.50, n.38, p.8848. 2011.
61. MONTEIRO, A. R.; NEVES, M. G. P. M. S.; TRINDADE, T. Functionalization of Graphene Oxide with Porphyrins: Synthetic Routes and Biological Applications. **ChemPlusChem**, v.85, n.8, p.1857. 2020.



62. SINGH, V.; JOUNG, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S. I.; SEAL, S. Graphene based materials: past, present and future. **Progress in materials science**, v.56, n.8, p.1178. 2011.
63. SAM, S.; TOUAHIR, L.; SALVADOR ANDRESA, J.; ALLONGUE, P.; CHAZALVIEL, J. N.; GOUGET-LAEMMEL, A. C.; HENRY DE VILLENEUVE, C.; MORAILLON, A.; OZANAM, F.; GABOUZE, N. Semiquantitative study of the EDC/NHS activation of acid terminal groups at modified porous silicon surfaces. **Langmuir**, v.26, n.2, p.809. 2009.
64. GUO, S.; NISHINA, Y.; BIANCO, A.; MÉNARD-MOYON, C. A flexible method for covalent double functionalization of graphene oxide. **Angewandte Chemie International Edition**, v.59, n.4, p.1542. 2020.
65. VACCHI, I. A.; RAYA, J.; BIANCO, A.; MÉNARD-MOYON, C. Controlled derivatization of hydroxyl groups of graphene oxide in mild conditions. **2D Materials**, v.5, n.3, p.035037. 2018.
66. VACCHI, I. A.; GUO, S.; RAYA, J.; BIANCO, A.; MÉNARD-MOYON, C. Strategies for the Controlled Covalent Double Functionalization of Graphene Oxide. **Chemistry—A European Journal**. 2020.
67. GIUSTI, L. A.; MACHADO, V. G.; Orbital: 2009.
68. DOMINGOS, J. B.; LONGHINOTTI, E.; MACHADO, V. G.; NOME, F. A química dos ésteres de fosfato. **Química Nova**, v.26, p.745. 2003.
69. DING, J.; XU, Z.; HUANG, W.; FENG, L.; YANG, F. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in human placenta in Eastern China. **Science of The Total Environment**, v.554-555, p.211. 2016.
70. LAI, S.; XIE, Z.; SONG, T.; TANG, J.; ZHANG, Y.; MI, W.; PENG, J.; ZHAO, Y.; ZOU, S.; EBINGHAUS, R. Occurrence and dry deposition of organophosphate esters in atmospheric particles over the northern South China Sea. **Chemosphere**, v.127, p.195. 2015.
71. MANGAS, I.; ESTEVEZ, J.; VILANOVA, E.; FRANCA, T. C. New insights on molecular interactions of organophosphorus pesticides with esterases. n.1879-3185 (Electronic).
72. ELSINGHORST, P. W.; WOREK, F.; KOLLER, M. Detoxification of organophosphorus pesticides and nerve agents through RSDL: Efficacy evaluation by <sup>31</sup>P NMR spectroscopy. **Toxicology Letters**, v.233, n.2, p.207. 2015.
73. PANIZZI, S.; SUCIU, N. A.; TREVISAN, M. Combined ecotoxicological risk assessment in the frame of European authorization of pesticides. **Science of The Total Environment**, v.580, p.136. 2017.
74. HERNÁNDEZ, A. F.; GONZÁLEZ-ALZAGA, B.; LÓPEZ-FLORES, I.; LACASAÑA, M. Systematic reviews on neurodevelopmental and neurodegenerative

disorders linked to pesticide exposure: Methodological features and impact on risk assessment. **Environment International**, v.92-93, p.657. 2016.

75. RANI, M.; SHANKER, U.; JASSAL, V. Recent strategies for removal and degradation of persistent & toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: A review. **Journal of Environmental Management**, v.190, p.208. 2017.

76. PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. D. S.; LARA, S. S. D.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. D. C.; PIGNATTI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.22, p.3281. 2017.

77. DELFINO, R. T.; RIBEIRO, T. S.; FIGUEROA-VILLAR, J. D. Organophosphorus compounds as chemical warfare agents: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.20, n.3, p.407. 2009.

78. WILHELM, C. M.; SNIDER, T. H.; BABIN, M. C.; JETT, D. A.; PLATOFF, G. E.; YEUNG, D. T. A comprehensive evaluation of the efficacy of leading oxime therapies in guinea pigs exposed to organophosphorus chemical warfare agents or pesticides. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.281, n.3, p.254. 2014.

79. SHARMA, A. K.; TIWARI, R. K.; GAUR, M. S. Nanophotocatalytic UV degradation system for organophosphorus pesticides in water samples and analysis by Kubista model. **Arabian Journal of Chemistry**, v.9, p.S1755. 2016.

80. JACQUET, P.; DAUDÉ, D.; BZDRENGA, J.; MASSON, P.; ELIAS, M.; CHABRIÈRE, E. Current and emerging strategies for organophosphate decontamination: special focus on hyperstable enzymes. **Environmental Science and Pollution Research**, v.23, n.9, p.8200. 2016.

81. ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green chemistry: principles and practice. **Chemical Society Reviews**, v.39, n.1, p.301. 2010.

82. THOMAS, S. J. M. The advantages of exploring the interface between heterogeneous and homogeneous catalysis. **ChemCatChem**, v.2, n.2, p.127. 2010.

83. SILVA, V. B.; ORTH, E. S. Imidazol e catálise: Um par perfeito. **Química Nova**, v.44, n.3, p.318. 2020.

84. ORTH, E. S.; BRANDAO, T. A. S.; SOUZA, B. S.; PLIEGO, J. R.; VAZ, B. G.; EBERLIN, M. N.; KIRBY, A. J.; NOME, F. Intramolecular catalysis of phosphodiester hydrolysis by two imidazoles. **Journal of the American Chemical Society**, v.132, n.24, p.8513. 2010.

85. ORTH, E. S.; CAMPOS, R. B. Multifunctional imidazole-derived polymeric catalyst for dephosphorylation reactions potentiated by cationic and anionic micelles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.27, n.2, p.285. 2016.

86. ORTH, E. S.; WANDERLIND, E. H.; MEDEIROS, M.; OLIVEIRA, P. S. M.; VAZ, B. G.; EBERLIN, M. N.; KIRBY, A. J.; NOME, F. Phosphorylimidazole

derivatives: potentially biosignaling molecules. **The Journal of organic chemistry**, v.76, n.19, p.8003. 2011.

87. YANG, X.; WANG, Y.; HUANG, X.; MA, Y.; HUANG, Y.; YANG, R.; DUAN, H.; CHEN, Y. Multi-functionalized graphene oxide based anticancer drug-carrier with dual-targeting function and pH-sensitivity. **Journal of materials chemistry**, v.21, n.10, p.3448. 2011.

88. HOSTERT, L.; BLASKIEVICZ, S. F.; FONSACA, J. E. S.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G.; ORTH, E. S. Imidazole-derived graphene nanocatalysts for organophosphate destruction: Powder and thin film heterogeneous reactions. **Journal of Catalysis**, v.356, p.75. 2017.

89. MOSS, R. A.; IHARA, Y. Cleavage of phosphate esters by hydroxyl-functionalized micellar and vesicular reagents. **The Journal of Organic Chemistry**, v.48, n.4, p.588. 1983.

90. HUMMERS JR, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the american chemical society**, v.80, n.6, p.1339. 1958.

91. DOMINGUES, S. H.; SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical communications**, v.47, n.9, p.2592. 2011.

92. ORTH, E. S.; FONSACA, J. E. S.; ALMEIDA, T. G.; DOMINGUES, S. H.; FERREIRA, J. G. L.; ZARBIN, A. J. G. Functionalized graphene oxide as a nanocatalyst in dephosphorylation reactions: pursuing artificial enzymes. **Chemical Communications**, v.50, n.69, p.9891. 2014.

93. ORTH, E. S.; FONSACA, J. E. S.; DOMINGUES, S. H.; MEHL, H.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Targeted thiolation of graphene oxide and its utilization as precursor for graphene/silver nanoparticles composites. **Carbon**, v.61, p.543. 2013.

94. ORTH, E. S.; FERREIRA, J. G. L.; FONSACA, J. E. S.; BLASKIEVICZ, S. F.; DOMINGUES, S. H.; DASGUPTA, A.; TERRONES, M.; ZARBIN, A. J. G. PKa determination of graphene-like materials: Validating chemical functionalization. **Journal of colloid and interface science**, v.467, p.239. 2016.

95. ACIK, M.; LEE, G.; MATTEVI, C.; PIRKLE, A.; WALLACE, R. M.; CHHOWALLA, M.; CHO, K.; CHABAL, Y. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.115, n.40, p.19761. 2011.

96. RAMASAMY, R. Vibrational spectroscopic studies of imidazole. **Armenian Journal of Physics**, v.8, n.1. 2015.

97. MCALLISTER, M. J.; LI, J.-L.; ADAMSON, D. H.; SCHNIEPP, H. C.; ABDALA, A. A.; LIU, J.; HERRERA-ALONSO, M.; MILIUS, D. L.; CAR, R.; PRUD'HOMME, R.

K. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Chemistry of materials**, v.19, n.18, p.4396. 2007.

98. KANIYOOR, A.; RAMAPRABHU, S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. **Aip Advances**, v.2, n.3, p.032183. 2012.

99. MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy in graphene. **Physics reports**, v.473, n.5-6, p.51. 2009.

100. EIGLER, S.; DOTZER, C.; HOF, F.; BAUER, W.; HIRSCH, A. Sulfur species in graphene oxide. **Chemistry–A European Journal**, v.19, n.29, p.9490. 2013.

101. VIANA, M. M.; LIMA, M. C. F. S.; FORSYTHE, J. C.; GANGOLI, V. S.; CHO, M.; CHENG, Y.; SILVA, G. G.; WONG, M. S.; CALIMAN, V. Facile graphene oxide preparation by microwave-assisted acid method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.26, n.5, p.978. 2015.

102. MAKEHELWALA, M.; WEI, Y.; WERAGODA, S. K.; WEERASOORIYA, R.  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  interactions with dissolved organic matter: Implications of groundwater quality for CKDu incidence in Sri Lanka. **Journal of Environmental Sciences**, v.88, p.326. 2020.

103. SMIRNOV, M. Y.; KALINKIN, A. V.; PASHIS, A. V.; SOROKIN, A. M.; NOSKOV, A. S.; KHARAS, K. C.; BUKHTIYAROV, V. I. Interaction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  surfaces with  $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  studied by X-ray photoelectron spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.109, n.23, p.11712. 2005.

104. YANG, H.; SHAN, C.; LI, F.; HAN, D.; ZHANG, Q.; NIU, L. Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid. **Chemical Communications**, n.26, p.3880. 2009.

## APÊNDICE 1 – TABELAS, FIGURAS E IMAGENS COMPLEMENTARES

FIGURAS	PÁGINAS
FIGURA A1 - DIFRATOGRAMA DE RAIO X DO GrO	122
FIGURA A2 - DIFRATOGRAMA DE RAIO X DO GO	123
FIGURA A3 - ESPECTROS UV-VIS DO NANOMATERIAL GO	123
FIGURA A4 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL GO	124
FIGURA A5 - ANÁLISE TÉRMICA DO <b>GrO</b> DO MÉTODO 1. RAMPA 5°C/min ATÉ 100 °C. ISOTERMA DE 60 MINUTOS. RAMPA DE 5 °C/min ATÉ 1000 °C	125
FIGURA A6 - ANÁLISE TÉRMICA DO <b>GrO</b> DO MÉTODO 2. RAMPA 20 °C/min ATÉ 70°C. ISOTERMA DE 60MINUTOS. RAMPA DE 5 °C/min ATÉ 1000°C	126
FIGURA A7 - ANÁLISE TÉRMICA DO <b>GrO</b> DO MÉTODO 3. RAMPA 10°C/min ATÉ 70°C. ISOTERMA DE 60MINUTOS. RAMPA DE 5°C/min ATÉ 1000°C	126
FIGURA A8 - ANÁLISE TÉRMICA DO <b>GrO</b> DO MÉTODO 4. RAMPA 20°C/min ATÉ 100°C. ISOTERMA DE 60MINUTOS. RAMPA DE 5°C/min ATÉ 1000°C	127
FIGURA A9 – ANÁLISE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS GOSH-1A E GOIMZ-1A. RAMPA DE TEMPERATURA DE 5°C/min, DE 25°C ATÉ 1000°C	128
FIGURA A10 - ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVO DO GOSH-1A E GOIMZ-1A. LASER DE EXCITAÇÃO: 632,8 NM	129
FIGURA A11 - ABSORBÂNCIA (EM 400 NM) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA GOSH-1A E GOIMZ-1A	130
FIGURA A12 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL <b>GOSH1</b>	131
FIGURA A13 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL <b>GOIMZ1</b>	131
FIGURA A14 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL <b>GOSHIMZ1</b>	132
FIGURA A15 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL <b>GOSHIMZ2</b>	132
FIGURA A16 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL <b>GOSH2</b>	133
FIGURA A17 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL <b>GOSH3</b>	133

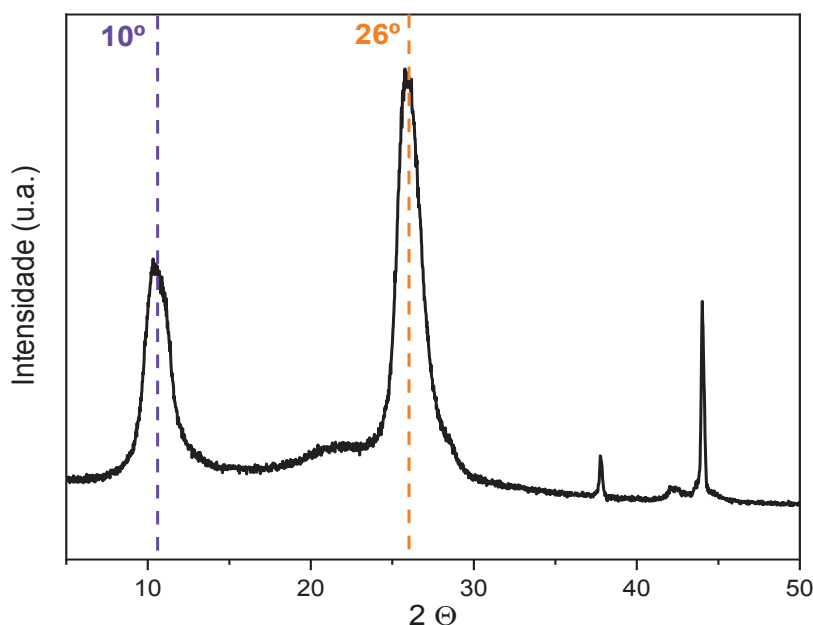
FIGURA A18 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL <b>GOSH4</b>	134
FIGURA A19 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL <b>GOSH5</b>	134
FIGURA A20 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL <b>GOIMZ4</b>	135
FIGURA A21 – PERFIL CINÉTICO DE ABSORBÂNCIA (EM 400 NM) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA REAÇÃO DE RECICLAGEM DO NANOMATERIAL <b>GOSH2</b> COM DEDNPP	138
FIGURA A22 - EFEITO ISOTÓPICO AMOSTRA <b>GOSH2</b> VIA EPÓXIDOS	139
FIGURA A23 - ESPECTROS FTIR DO <b>GO, GOSH1, GOIMZ1, GOSHIMZ1 E GOSHIMZ2</b>	140

<b>TABELAS</b>	<b>PÁGINAS</b>
TABELA A1 - VALORES TERMOGRAVIMÉTRICOS DE TEMPERATURA COM SUAS RESPECTIVAS PERDAS DE MASSA PARA TODOS OS MÉTODOS	127
TABELA A2 - VALORES TERMOGRAVIMÉTRICOS DE TEMPERATURA COM SUAS RESPECTIVAS PERDAS DE MASSA PARA AS AMOSTRAS GOSH-1A E GOIMZ-1A	129
TABELA A3 – VALORES TERMOGRAVIMÉTRICOS PARA <b>GO, GOIMZ2, GOIMZ3 E GOIMZ4</b>	141

## CARACTERIZAÇÃO DO GrO

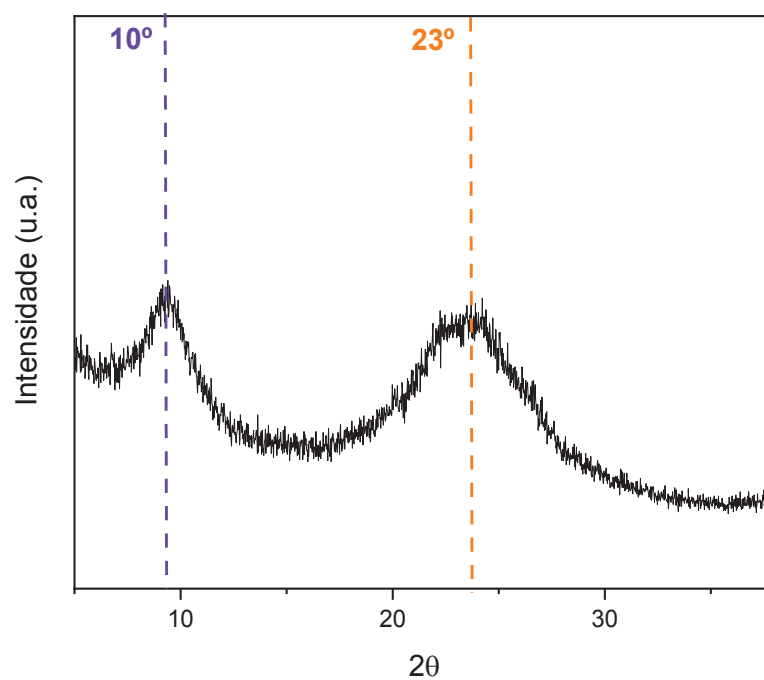
Na FIGURA A1 é apresentado o difratograma do **GrO**, no qual são observados dois principais picos. O pico em  $10^\circ$ , referente ao plano (002) está atribuído ao processo oxidativo do material do grafite. O deslocamento do pico em  $10^\circ$  está associado a quantidade de grupos oxigenados diferentes. O pico em  $26^\circ$  no plano (002) é atribuído a estrutura do grafite. O alargamento desse pico também está relacionado ao processo de oxidação. Os picos nos ângulos acima de  $35^\circ$  são atribuídos ao alumínio do suporte de análise.

FIGURA A1 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO **GrO**.

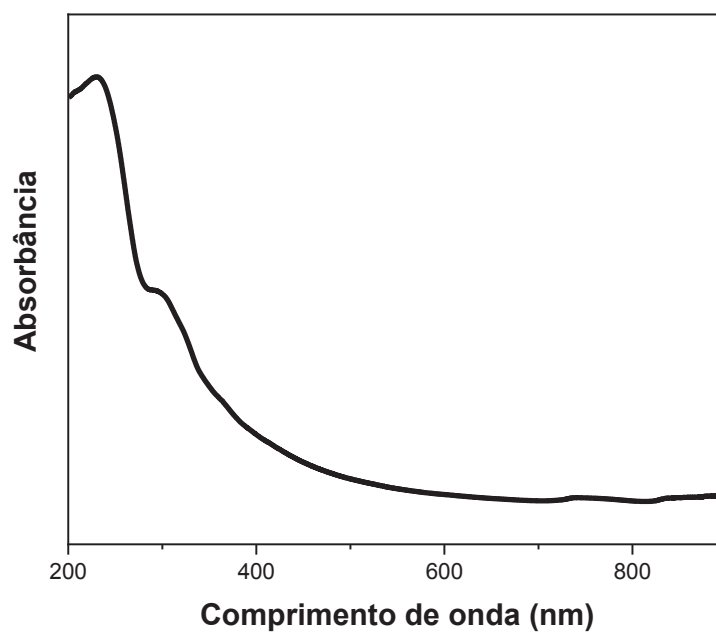


Fonte: o autor (2021).

Na FIGURA A2 é apresentado o difratograma do **GO** no qual são apresentados dois picos: em torno de  $10^\circ$  e  $23^\circ$ . O primeiro pico referente aos grupos oxigenados. O segundo pico (halo) referente a estruturas empilhadas do material devido empilhamento aleatório das folhas de **GO**. Indicando que se trata de um nanomaterial.

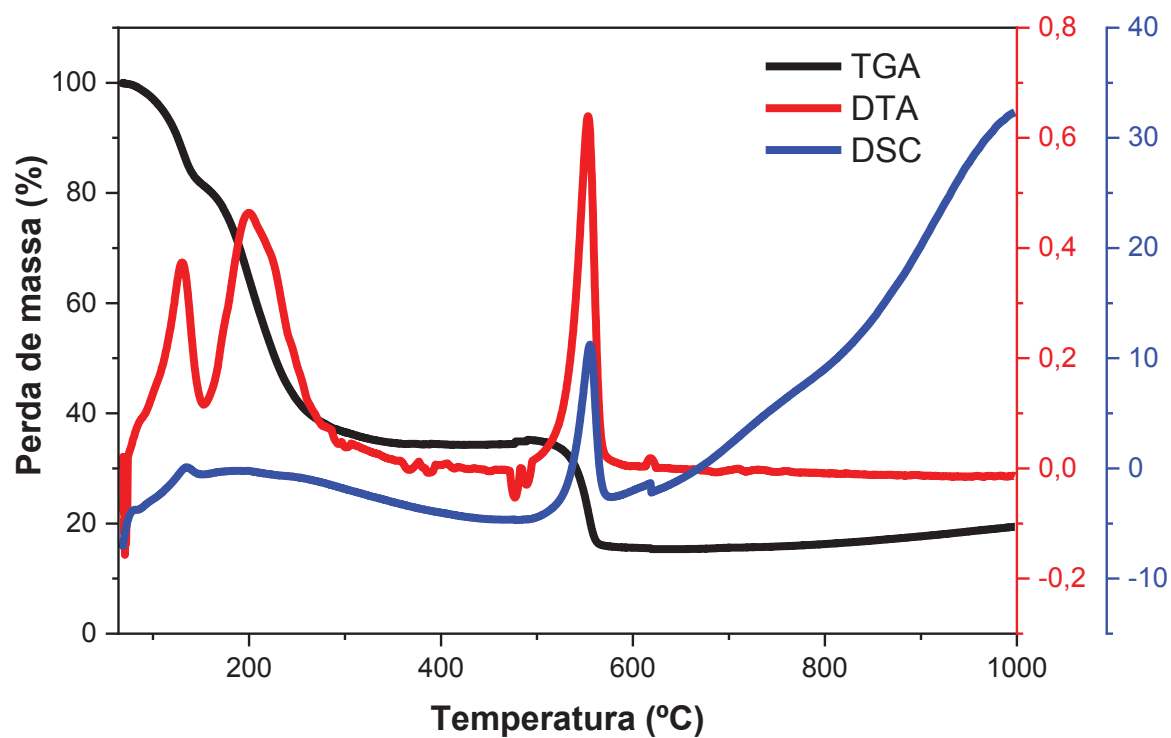
FIGURA A2 - DIFRATOGRAMA DE RAO X DO NANOMATERIAL **GO**.

Fonte: o autor (2021).

FIGURA A3 - ESPECTROS UV-VIS DO NANOMATERIAL **GO**.

Fonte: o autor (2021).



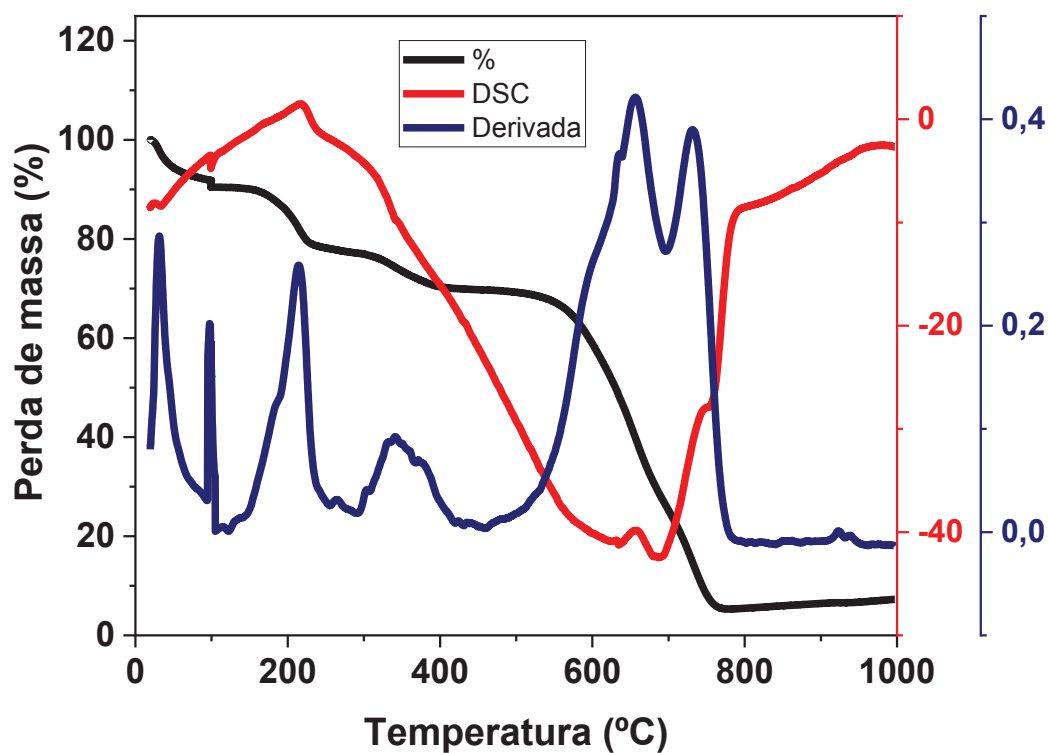
FIGURA A4 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL **GO**.

Fonte: o autor (2021).

## OTIMIZAÇÃO DA RAMPA NA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

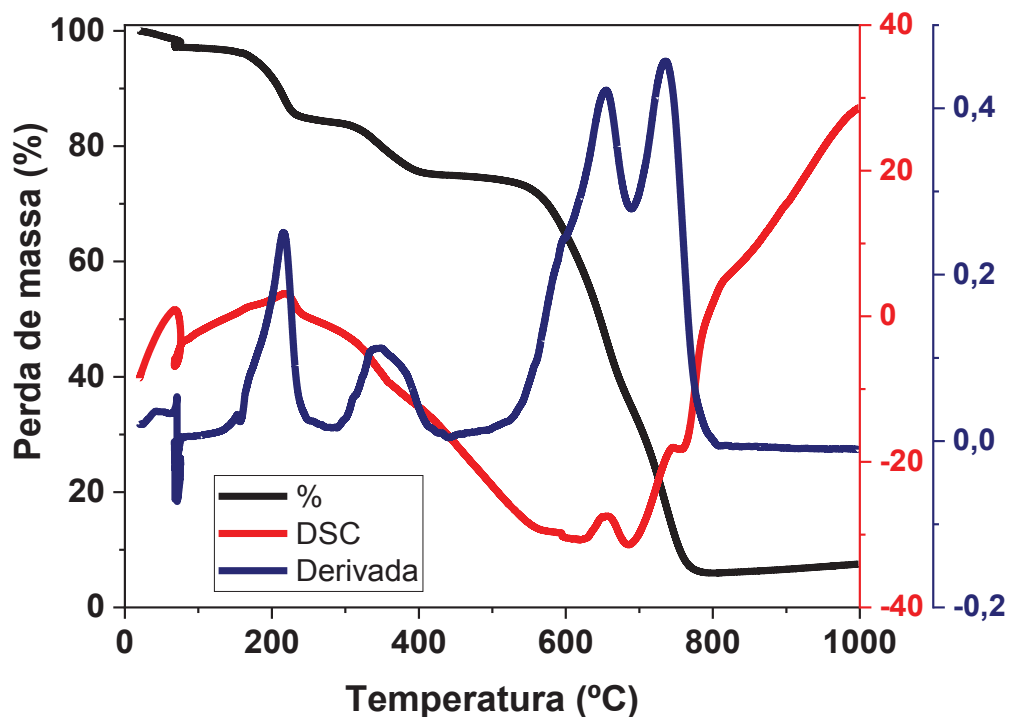
Para otimizar qual rampa de análise térmica utilizar, foram testados quatro diferentes métodos. A variação dos métodos visa obter uma remoção eficiente da água presente no material, a fim de aferir com maior precisão o grau de funcionalização das amostras funcionalizadas. As variáveis utilizadas em cada método então descritas nas imagens abaixo.

FIGURA A5 - ANÁLISE TÉRMICA DO **GrO** DO MÉTODO 1. RAMPA 5°C/min ATÉ 100 °C. ISOTERMA DE 60 MINUTOS. RAMPA DE 5 °C/min ATÉ 1000 °C.



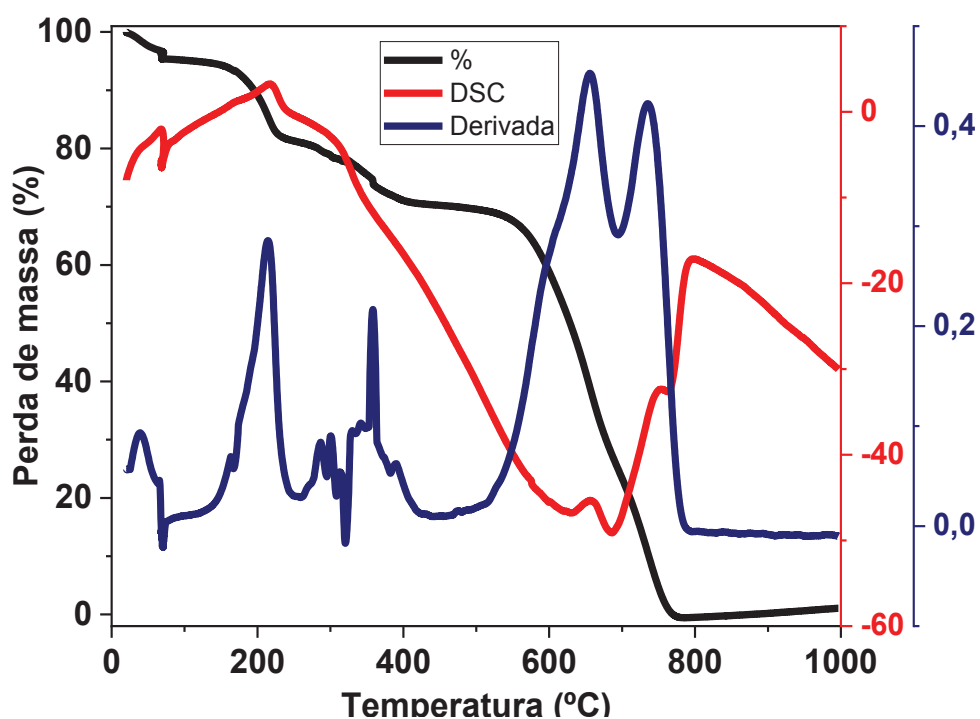
Fonte: o autor (2021).

FIGURA A6 - ANÁLISE TÉRMICA DO **GrO** DO MÉTODO 2. RAMPA 20 °C/min ATÉ 70°C. ISOTERMA DE 60MINUTOS. RAMPA DE 5 °C/min ATÉ 1000°C.



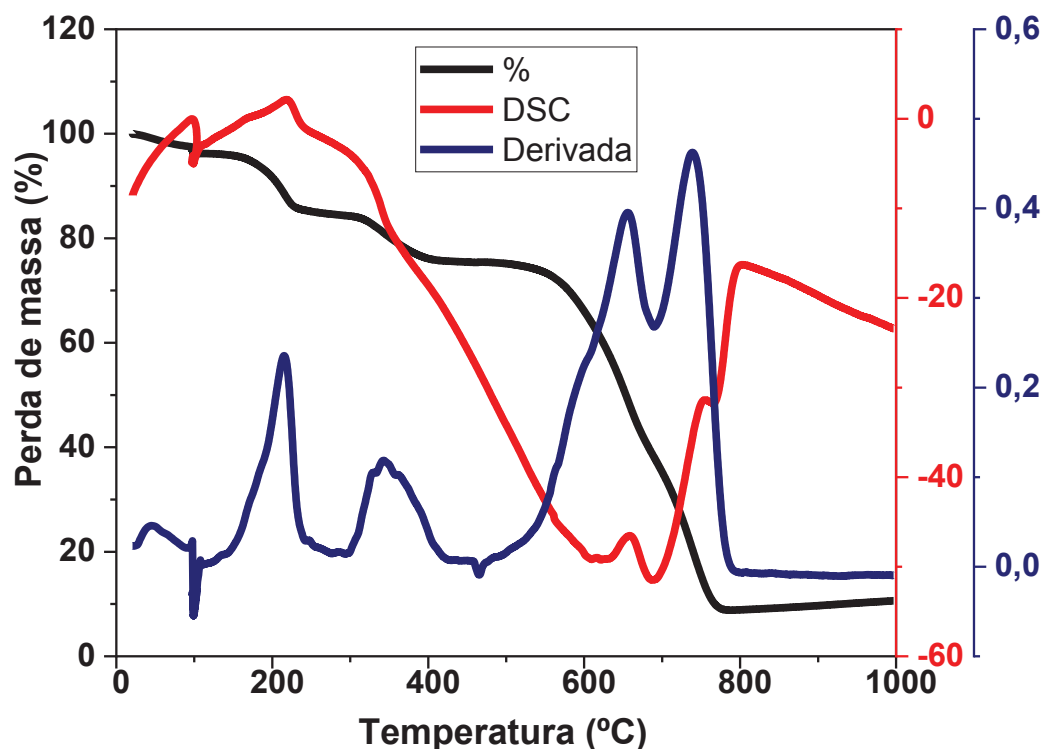
Fonte: o autor (2021).

FIGURA A7 - ANÁLISE TÉRMICA DO **GrO** DO MÉTODO 3. RAMPA 10°C/min ATÉ 70°C. ISOTERMA DE 60MINUTOS. RAMPA DE 5°C/min ATÉ 1000°C.



Fonte: o autor (2021).

FIGURA A8 - ANÁLISE TÉRMICA DO **GrO** DO MÉTODO 4. RAMPA 20°C/min ATÉ 100°C. ISOTERMA DE 60MINUTOS. RAMPA DE 5°C/min ATÉ 1000°C.



Fonte: o autor (2021).

As perdas de massa de cada método estão citadas na TABELA A1, na qual foi observado que o método ideal a ser utilizado foi o método 3. Este método, apresenta isoterma em 70°C, evitando a redução dos grupos oxigenados, e rampa até a isoterma mais lenta, facilitando a perda de água mais gradativamente.

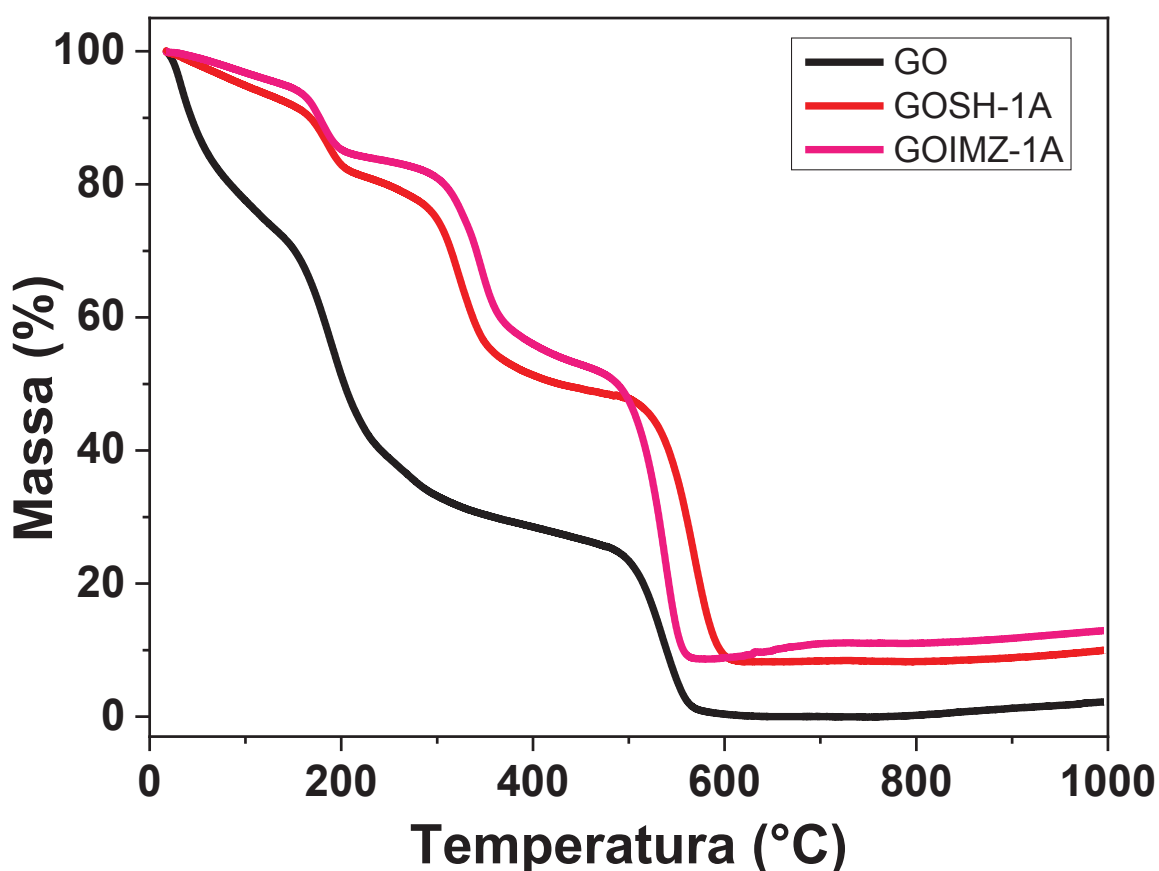
TABELA A1 - VALORES TERMOGRAVIMÉTRICOS DE TEMPERATURA COM SUAS RESPECTIVAS PERDAS DE MASSA PARA TODOS OS MÉTODOS.

Perdas	Método	Água		Grupos oxigenados		Esqueleto carbonáceo		Resíduo
%/ °C	1	6,83/ 30	2,11/ 96	12,26/ 215	7,39/ 342	41,84/ 655	21,66/ 732	6,67
	2	2,47/ 69		12,40/ 215	9,30/ 359	40,32/ 653	25,29/ 734	6,64
	3	4,67/ 56		13,59/ 214	10,36/ 358	45,32/ 655	23,57/ 735	0,45
	4	3,45/ 89		11,20/ 214	9,17/ 344	37,50/ 655	27,92/ 737	8,1

## FUNCIONALIZAÇÃO DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE CA E API

Para avaliar como a quantidade de funcionalizantes pode interferir nas características e aplicação dos materiais, foram realizadas a funcionalização via ácidos carboxílicos utilizando a metade da concentração dos funcionalizantes. Para a CA foi usado 2,2 mmol (GOSH-1A) e para o API 1,5 mmol (GOIMZ-1A). A partir das análises térmicas e de RAMAN foi observado que a variação da concentração do funcionalizante não apresenta diferenças significativas quando relacionado a proporcionalidade da perda de massa, portanto ao diminuir a quantidade também diminui a quantidade de grau funcionalizado.

FIGURA A9 – ANÁLISE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS GOSH-1A E GOIMZ-1A. RAMPA DE TEMPERATURA DE 5°C/min, DE 25°C ATÉ 1000°C.

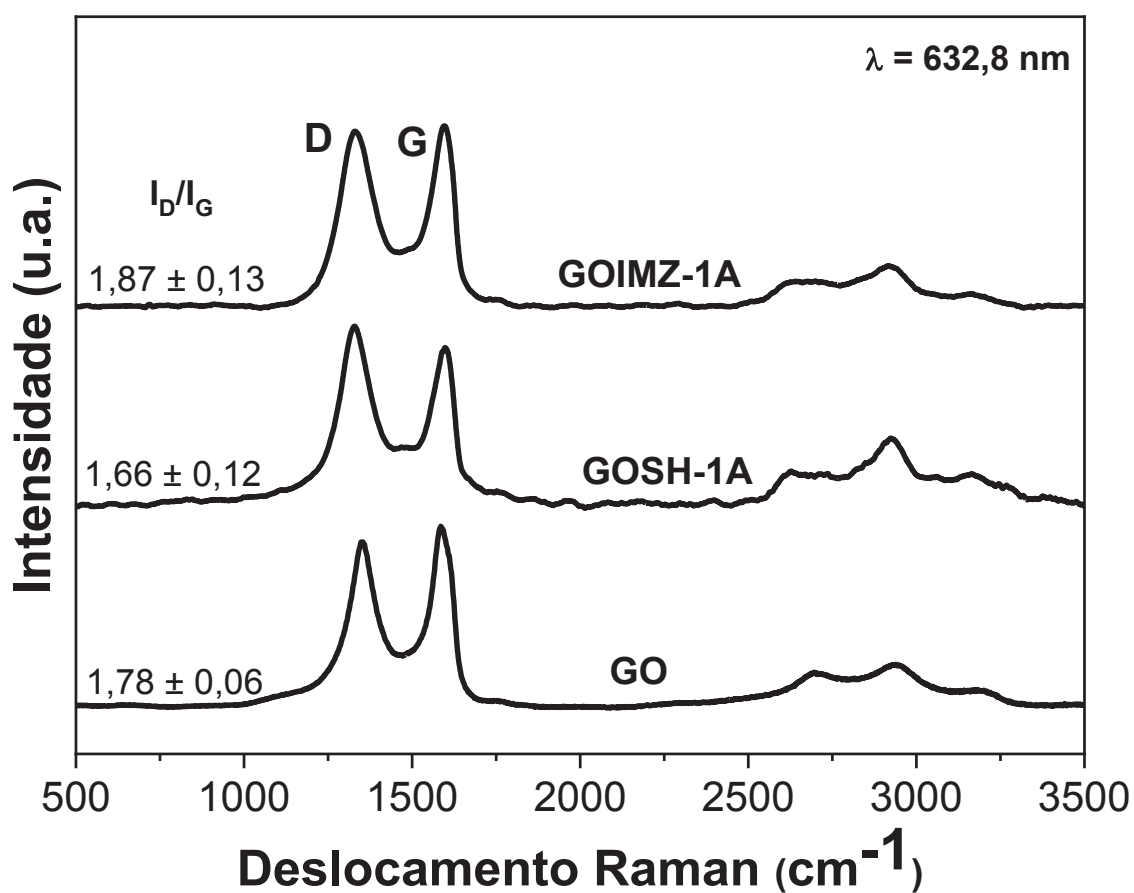


Fonte: o autor (2021).

TABELA A2 - VALORES TERMOGRAVIMÉTRICOS DE TEMPERATURA COM SUAS RESPECTIVAS PERDAS DE MASSA PARA AS AMOSTRAS GOSH-1A E GOIMZ-1A.

	GO	GOSH-1A	GOIMZ-1A
T (°C) / Perda de massa (%)	135-250 / 38,2	132 – 232 / 12,26	111 – 239 / 12,57
	-	262 – 388 / 27,86	261 – 434 / 29,40
	480-580 / 61,8	486 – 635 / 39,98	455 – 594 / 43,97
Resíduo (%)	0	8,28	11,02

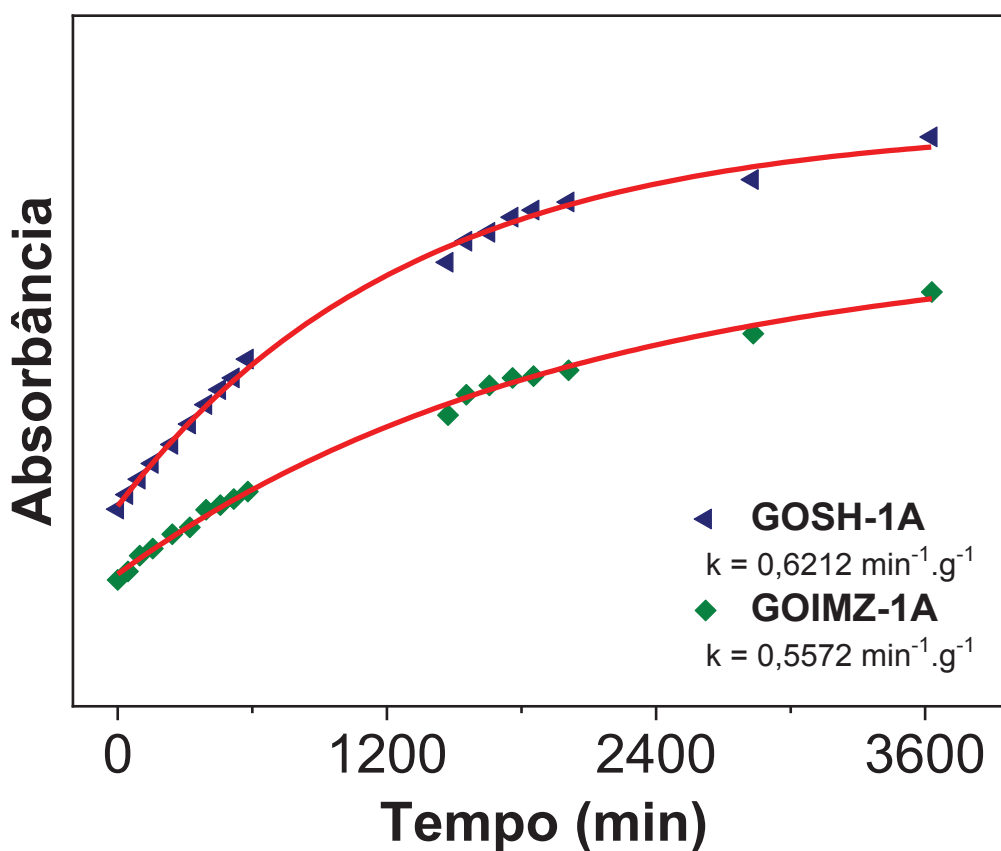
FIGURA A10 - ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVO DO GOSH-1A E GOIMZ-1A. LASER DE EXCITAÇÃO: 632,8 NM.



Fonte: o autor (2021).

Para atividade catalítica foi observado que a variação da concentração dos funcionalizantes não está diretamente relacionada com a constante de velocidade. Isto pode também está atribuído a dispersão do material no meio, o que interfere na detoxificação.

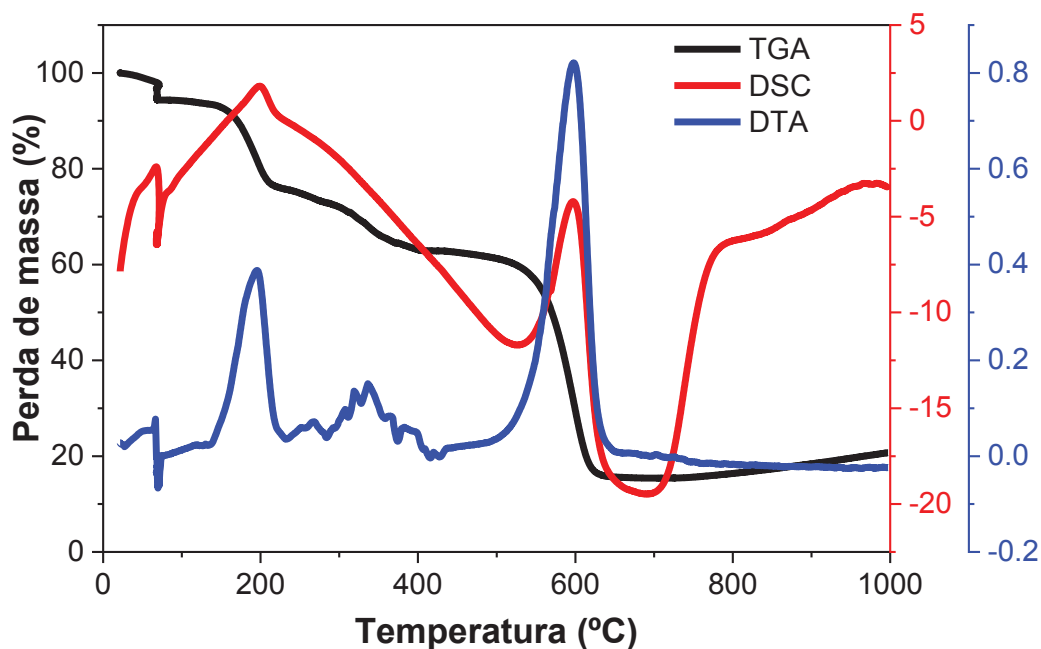
FIGURA A11 - ABSORBÂNCIA (EM 400 NM) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA GOSH-1A E GOIMZ-1A.



Fonte: o autor (2021).

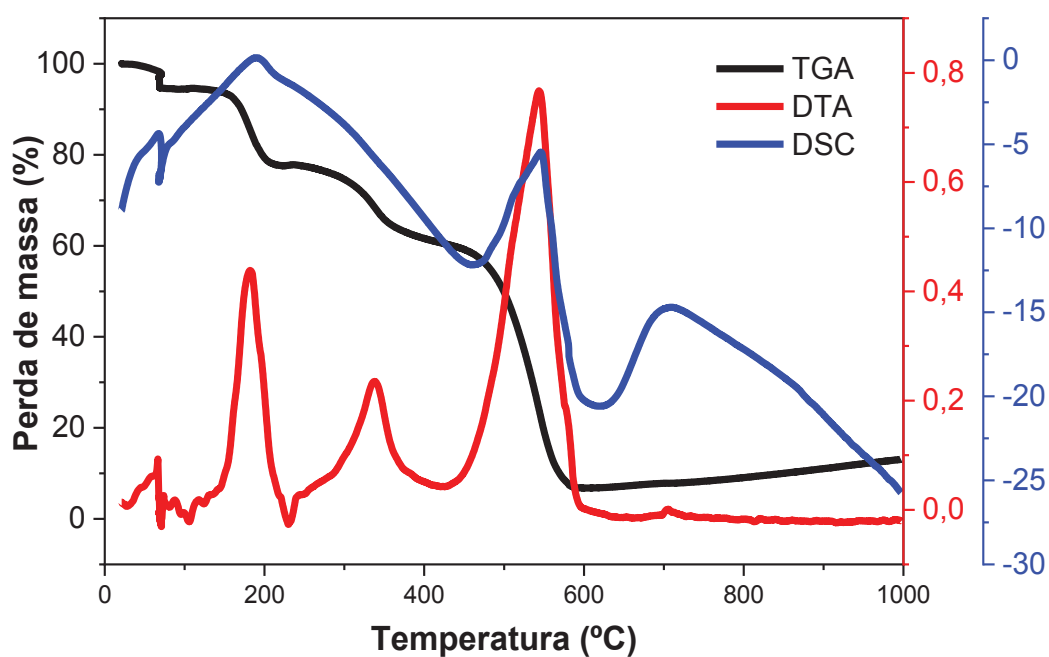
## DTA E DSC DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS VIA ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

FIGURA A12 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL **GOSH1**.



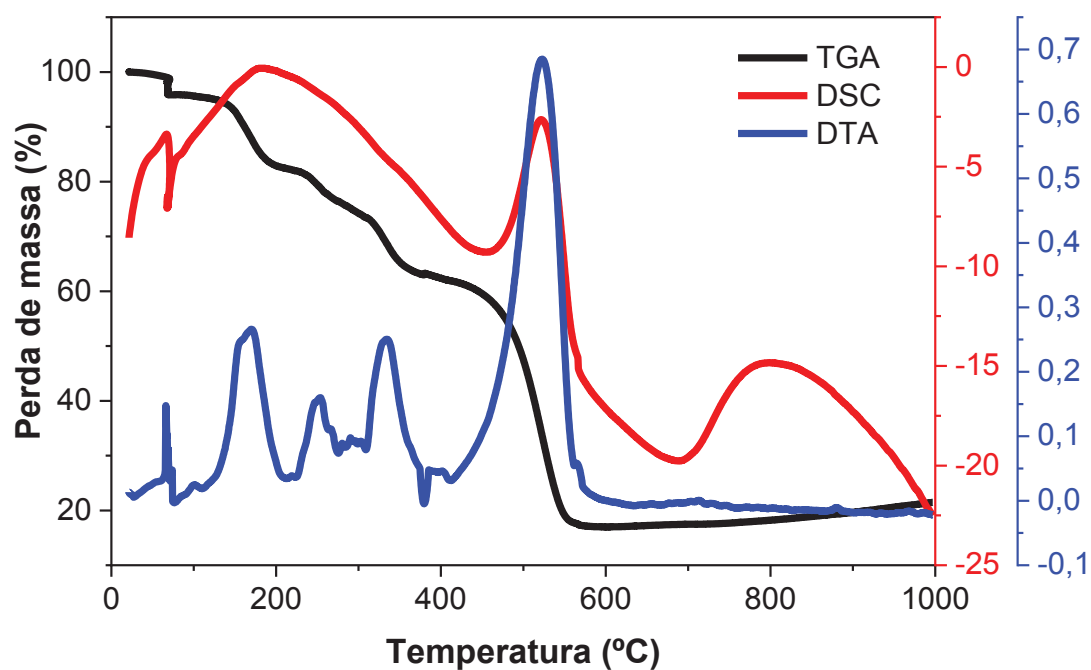
Fonte: o autor (2021).

FIGURA A13 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL **GOIMZ1**.

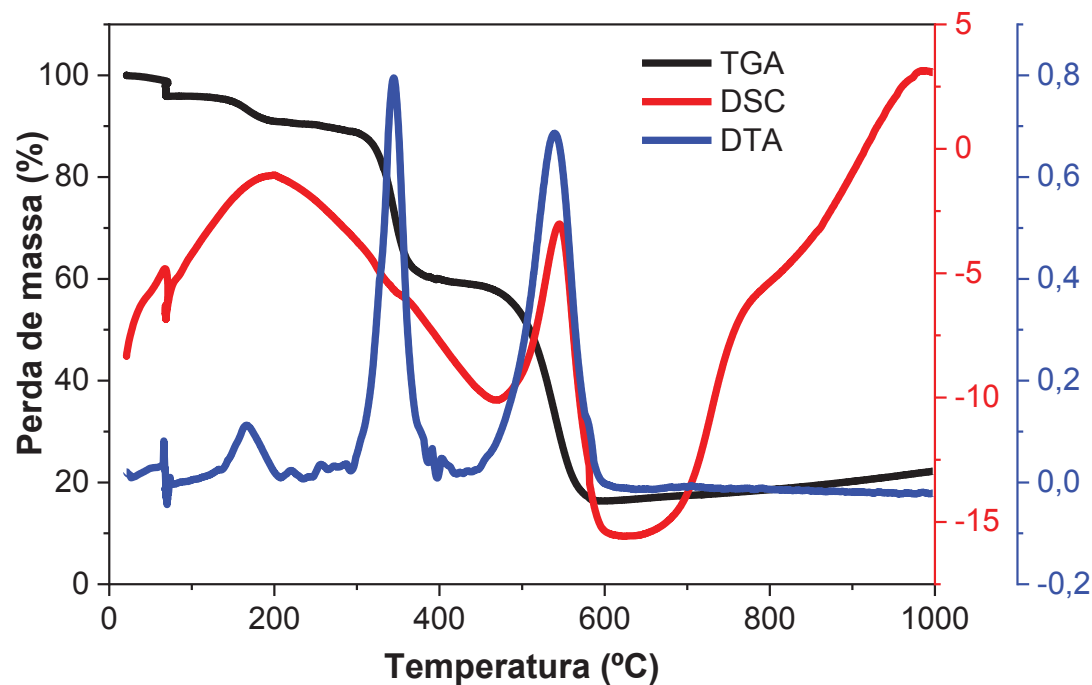


Fonte: o autor (2021).

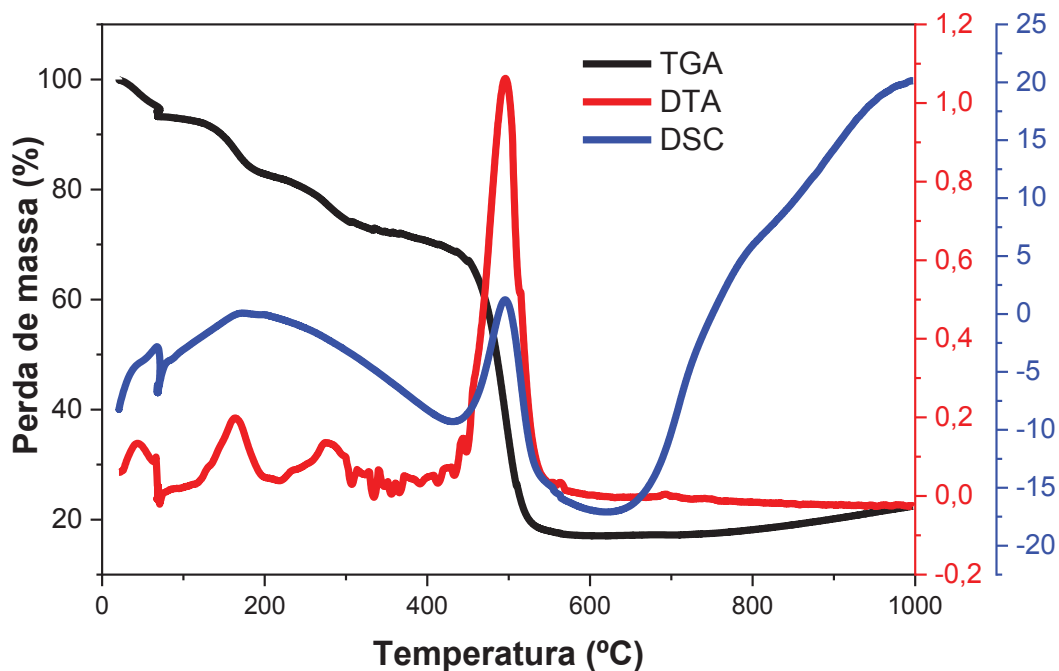


FIGURA A14 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL **GOSHIMZ1**.

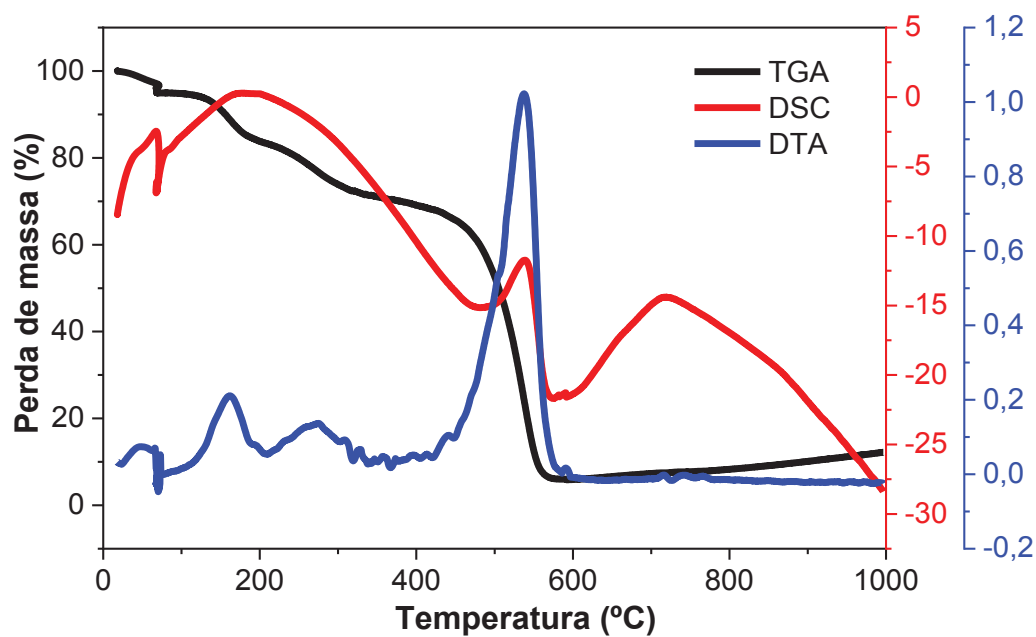
Fonte: o autor (2021).

FIGURA A15 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL **GOSHIMZ2**.

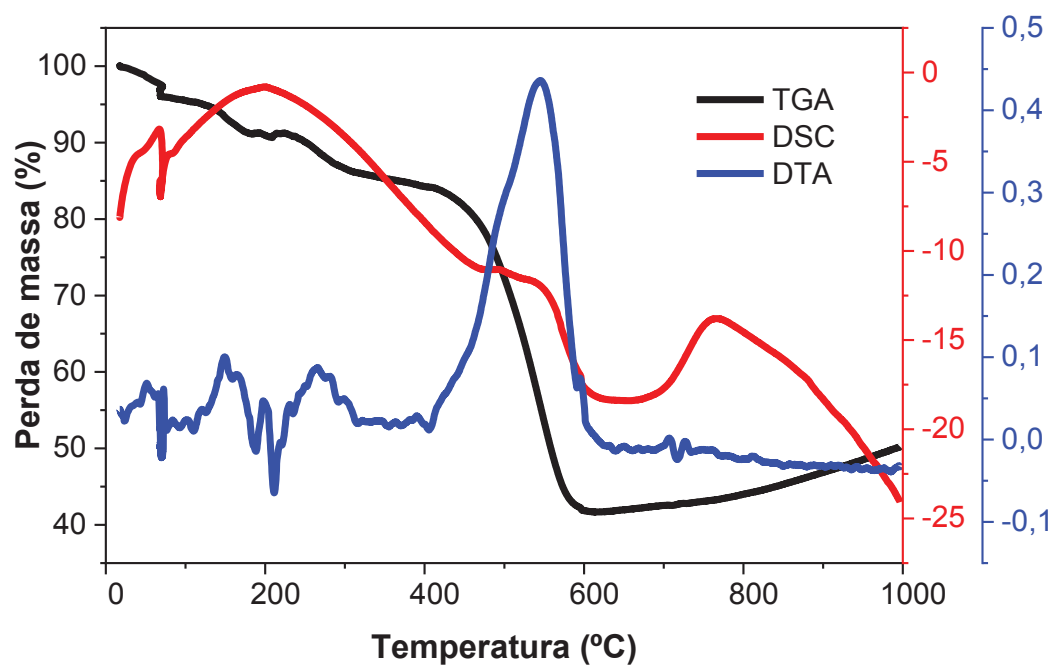
Fonte: o autor (2021).

**DTA E DSC DOS NANOMATERIAIS FUNCIONALIZADOS VIA EPÓXIDOS**FIGURA A16 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL **GOSH2**.

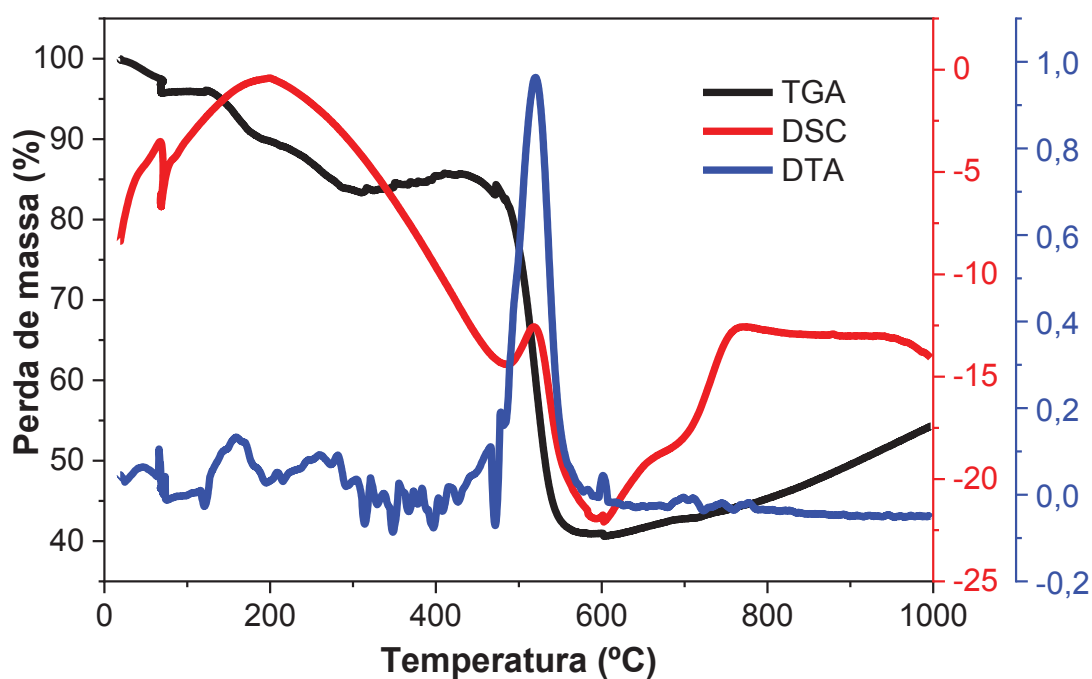
Fonte: o autor (2021).

FIGURA A17 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL **GOSH3**.

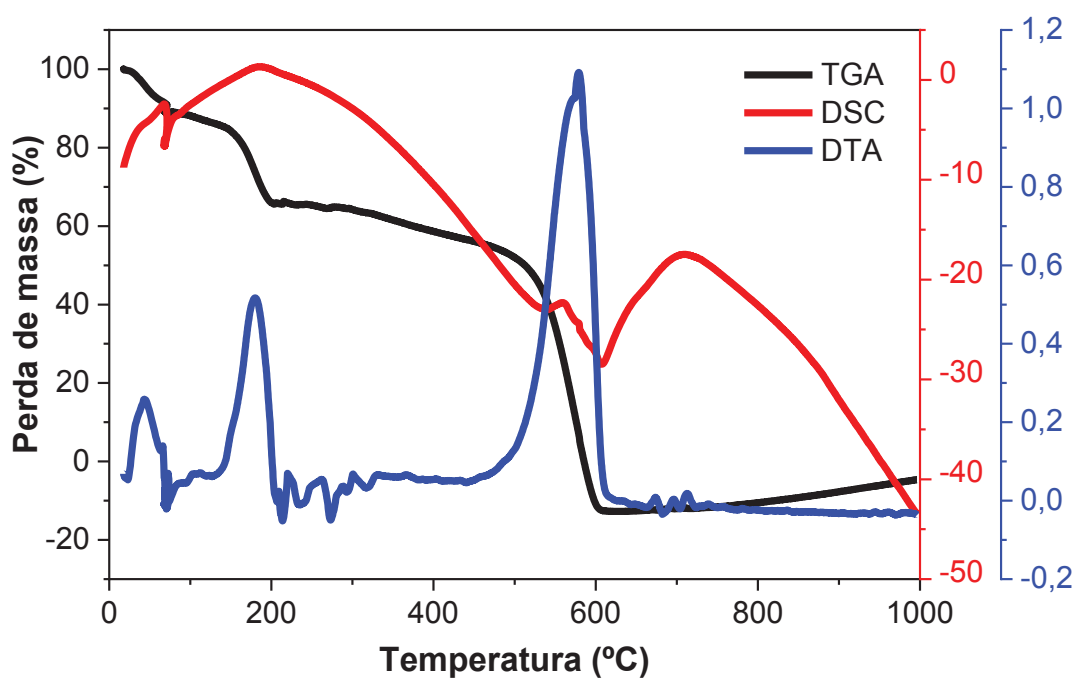
Fonte: o autor (2021).

FIGURA A18 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL **GOSH4**.

Fonte: o autor (2021).

FIGURA A19 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL **GOSH5**.

Fonte: o autor (2021).

FIGURA A20 – TGA, DTA E DSC DO NANOMATERIAL **GOIMZ4**.

Fonte: o autor (2021).

### DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

As reações cinéticas foram acompanhadas a partir da formação dos produtos. Os perfis cinéticos foram ajustados de acordo com a equação de pseudo-primeira ordem. Para a dedução foi utilizado das equações de velocidade de reações (Equação 1 e Equação 2), as quais após igualadas são integradas levando a Equação 6.

$$v = \frac{d[OP]}{dt} \quad \text{Equação 1}$$

$$v = -k_{obs}[OP] \quad \text{Equação 2}$$

$$\frac{d[OP]}{dt} = -k_{obs}[OP] \quad \text{Equação 3}$$

$$\int_{[OP]_0}^{[OP]} \frac{1}{[OP]} d[OP] = - \int_0^t k_{obs} dt \quad \text{Equação 4}$$

$$\ln\left(\frac{[OP]}{[OP]_0}\right) = -k_{obs}t \quad \text{Equação 5}$$

$$[OP] = [OP]_0 e^{-k_{obs}t} \quad \text{Equação 6}$$

Na qual,  $[OP]$  = concentração do organofosforado,  $[OP]_0$  = concentração do organofosforado inicial,  $t$  = tempo e  $k_{obs}$  = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. Neste caso, tem-se a equação de pseudo-primeira ordem para o consumo dos reagentes (Equação 6), a qual será utilizada numa substituição para a dedução da equação de pseudo-primeira ordem para os produtos.

Para dedução da equação de pseudo-primeira ordem da formação do produto, de forma similar a equação de consumo dos reagentes, a equação é deduzida a partir das equações de velocidade de reações igualadas (Equação 8). Substituindo a variação de OP (determinada na Equação 6) na Equação 8 é possível integrá-la obtendo a Equação 11.

$$\frac{d[prod]}{dt} = k_{obs}[OP] \quad \text{Equação 7}$$

$$\frac{d[prod]}{dt} = k_{obs}[OP]_0 e^{-k_{obs}t} \quad \text{Equação 8}$$

$$\int_{[prod]_0}^{[prod]} d[prod] = k_{obs}[OP]_0 \int_0^t e^{-k_{obs}t} dt \quad \text{Equação 9}$$

$$[prod] = k_{obs}[OP]_0 \left( \frac{e^{-k_{obs}t} - 1}{-k_{obs}} \right) \quad \text{Equação 10}$$

$$[prod] = -[OP]_0(e^{-k_{obs}t} - 1) \quad \text{Equação 11}$$

Em que [Prod] = concentração dos produtos,  $k_{obs}$  = constante de velocidade observada, [OP] = concentração do organofosforado,  $[OP]_0$  = concentração do organofosforado inicial e  $t$  = tempo. Neste caso, tem-se a equação de pseudo-primeira ordem para formação dos produtos.

A Equação 11 foi relacionada com a lei de Lambert-Beer, obtendo-se a equação final, em função da absorbância, utilizada para ajustar as curvas cinéticas Equação 13.

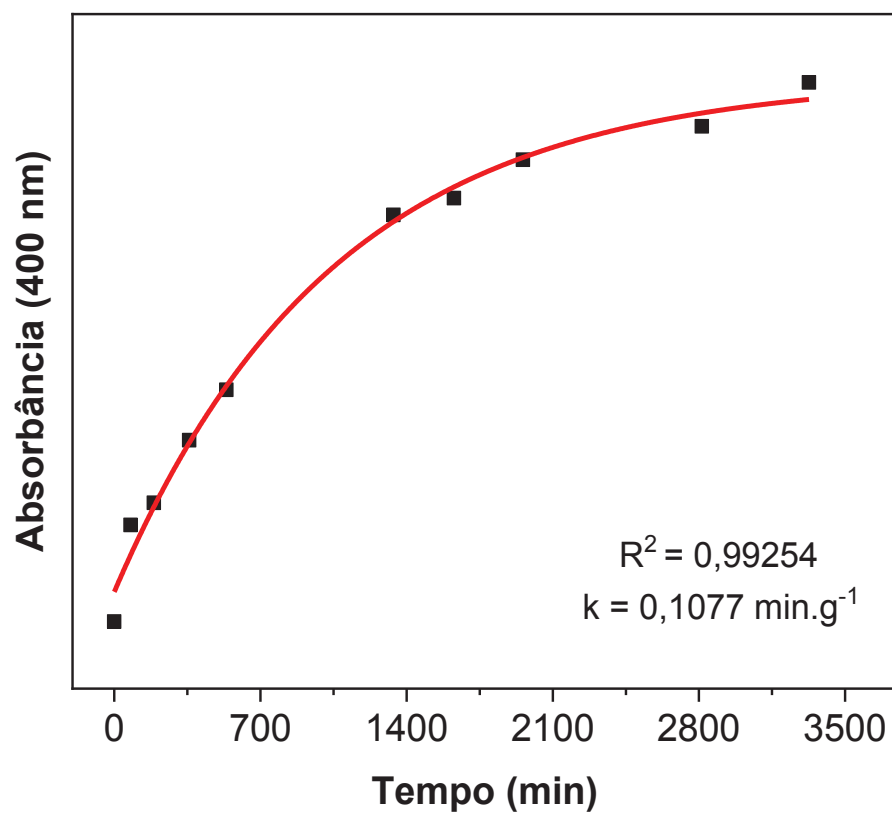
$$[prod] = -[prod]_i(e^{-k_{obs}t} - 1) \quad \text{Equação 12}$$

$$[A_{prod}] = -([A_i] - [A_0])(e^{-k_{obs}t} - 1) + [A]_0 \quad \text{Equação 13}$$

Na Equação 13, têm-se  $[Prod]_i$  = concentração dos produtos ao final da reação,  $A_{Prod}$  = absorbância do produto em um determinado “tempo  $t$ ”,  $A_i$  = Absorbância em tempo “infinito”,  $A_0$  = Absorbância inicial e  $k_{obs}$  = constante de velocidade observada.

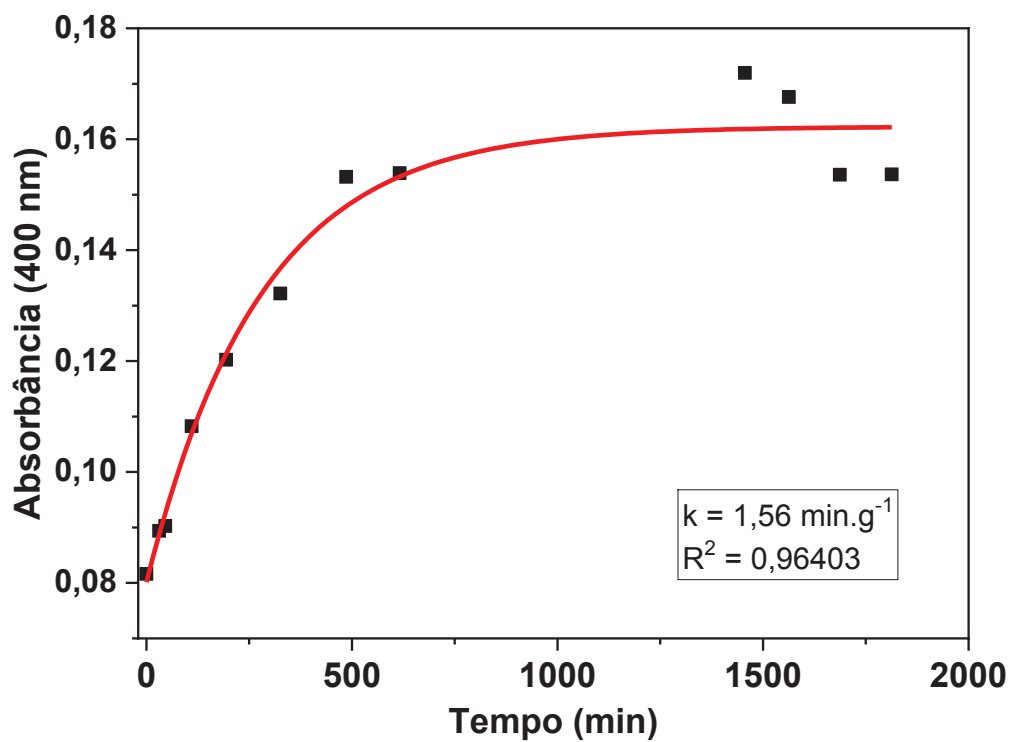
**RECICLAGEM DO NANOMATERIAL GOSH2**

FIGURA A21 – PERFIL CINÉTICO DE ABSORBÂNCIA (EM 400 NM) EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA REAÇÃO DE RECICLAGEM DO NANOMATERIAL **GOSH2** COM DEDNPP.



Fonte: o autor (2021).

## EFEITO ISOTÓPICO – NANOMATERIAL GOSH2

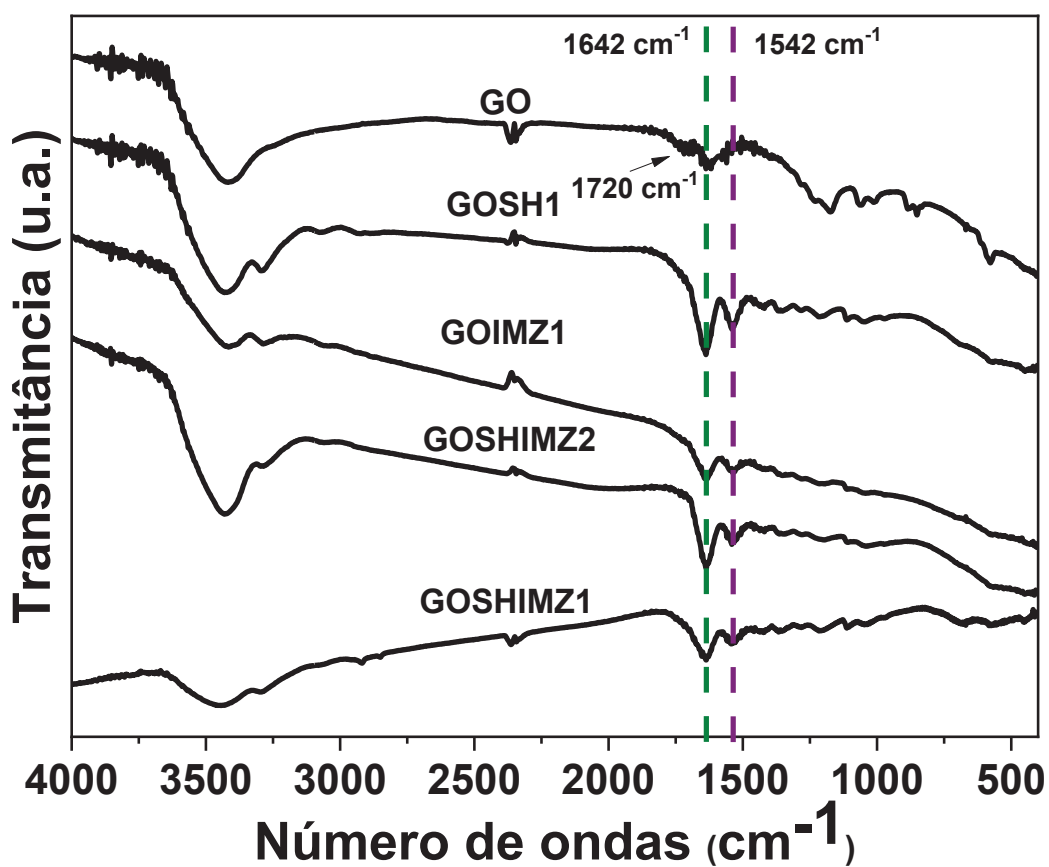
FIGURA A22 - EFEITO ISOTÓPICO AMOSTRA **GOSH2** VIA EPÓXIDOS.

Fonte: o autor (2021).



FTIR DAS AMOSTRAS GO, GOSH1, GOIMZ1, GOSHIMZ1 E GOSHIMZ2  
REALIZADA POR PASTILHA DE KBr

FIGURA A23 - ESPECTROS FTIR DO GO, GOSH1, GOIMZ1, GOSHIMZ1 E GOSHIMZ2.



Fonte: o autor (2021).

**TABELA COM VALORES TERMOGRAVIMÉTRICOS DOS NANOMATERIAIS GO, GOIMZ2, GOIMZ3 E GOIMZ4**

**TABELA A3 – VALORES TERMOGRAVIMÉTRICOS PARA GO, GOIMZ2, GOIMZ3 E GOIMZ4.**

	GO		GOIMZ2	GOIMZ3	GOIMZ4
			pH 9 Água 48 h 1,5mmol de API	pH 10 Água 48 h 1,5mmol de API	pH 10 Etanol 48 h 3mmol de API
T (°C) / Perda de massa (%)	65/ 20,67		35/ 7,07	39/ 4,24	45/ 10
	131/ 14,8	200/ 36,7	167/ 22,03	165/ 20,37	179/ 21,65
	553/ 14,94		587/ 53,37	533/ 52,79	578/ 69,24
Resíduo (%)	12,97		5,13	13,17	-8,06